

# Monographien

über

## angewandte Elektrochemie

unter Mitwirkung von

Dr. E. Abel, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — E. G. Acheson, Präsident der International Acheson Graphite Co., Niagara-falls, N. Y. — Dr. P. Askenasy, technischer Leiter der Akkumulatorenwerke, Liesing. — H. Becker, Herausgeber von „L'Industrie électro-chimique“, Paris. — Dr. W. Borchers, Professor an der Technischen Hochschule, Aachen. — Sh. Cowper-Coles, Herausgeber von „The Electrochemist and Metallurgist“, London. — Dr. F. Dieffenbach, Professor an der Technischen Hochschule, Darmstadt. — Dr. G. Erlwein, Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Berlin. — H. Friberg, Ingenieur der Siemens & Halske A. G., Berlin. — H. Gall, Direktor der Société d'Electrochimie, Paris. — F. E. Günther, Bergingenieur, Aachen. — Dr. F. Haber, Professor an der Technischen Hochschule, Karlsruhe. — Dr. C. Häussermann, Professor an der Technischen Hochschule, Stuttgart. — Dr. R. Hammerschmidt, Elektrochemiker, Charlottenburg. — Dr. G. Hausdorff, vereid. Chemiker, Essen. — Dr. K. Kellner, Generaldirektor, Wien. — A. Krakau, Prof. am elektrotechn. Institut, St. Petersburg. — Dr. H. Landolt, Direktor der Gesellschaft für elektrochem. Industrie, Turgi. — Dr. M. Le Blanc, Professor an der Techn. Hochschule, Karlsruhe. — C. Liebenow, Ingenieur, Berlin. — Dr. R. Lorenz, Professor am eidgen. Polytechnikum, Zürich. — Dr. R. Lucien, Direktor von Solvay & Co., Brüssel. — A. Minet, Herausgeber von „L'Electrochimie“, Paris. — A. Nettel, Ingenieur, Berlin. — H. Nissenon, Direkt. bei der Akt.-Ges. zu Stolberg u. in Westfalen, Stolberg. — Dr. F. Peters, Privatdozent an der Königlichen Bergakademie, Berlin. — Dr. W. Pfannhauser, Fabrikant, Wien. — Dipl. Chem. Dr. O. Prelinger, Chemiker der Siemens & Halske A. G., Wien. — Titus Ulke, M. E., Elektrometallurg und Bergingenieur der Lake Superior Power Co., Sault Ste. Marie, Ontario. — Dr. Th. Zettel, Chefchemiker von Brown-Boveri & Co., Baden

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

**Viktor Engelhardt,**

Oberingenieur und Chefchemiker der Siemens & Halske A. G., Wien.

**III. Band.**

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1902.

*probe*  
Die Darstellung  
des  
*Chroms, ib compound,*  
**Chroms und seiner Verbindungen**  
mit Hilfe des  
*elektrolyt*  
**elektrischen Stromes**

von

**Dr. Max Le Blanc,**

ord. Professor und Direktor des Physikalisch-chemischen (Elektrochemischen)  
Instituts der Technischen Hochschule Karlsruhe.



Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.

1902.

1214

NOV. 3

## Vorwort.

Es ist mein Bestreben gewesen, in vorliegender Monographie eine vollständige Übersicht zu geben über das, was bis Ende des Jahres 1901 in Bezug auf die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes veröffentlicht worden ist. Infolgedessen unterzog ich mich eines umfangreichen Litteraturstudiums, insbesondere berücksichtigte ich die deutsche, englische und amerikanische Patentlitteratur. Natürlich kann ich nicht hoffen, das erstrebte Ziel erreicht zu haben; alle Beobachtungen über das Chrom, die zum Teil an Stellen stehen, wo man derartiges nicht vermutet, zu sammeln, dürfte, für einen Einzelnen wenigstens, nahezu unmöglich sein; ich möchte eben nur bemerken, dass ich mir in dieser Hinsicht besondere Mühe gegeben habe. Hinweise auf übersehene, der Erwähnung werthe Stellen würde ich mit Dank begrüßen.

Inhaltsangabe und Besprechung der einzelnen Arbeiten sind so gehalten, dass ein Zurückgreifen auf das Original im allgemeinen nicht mehr erforderlich ist. Im übrigen verweise ich auf die S. 10 gemachten Ausführungen.

Es würde mir eine Genugthuung sein, wenn ich einigen Fachgenossen mit dieser Arbeit einen Dienst erwiesen hätte.

Herrn Dr. J. Brode danke ich bestens für seine freundliche Unterstützung beim Lesen der Korrekturen.

Karlsruhe, im Mai 1902.

M. Le Blanc.



## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>I. Gewinnung von metallischem Chrom . . . . .</b>	<b>I—57</b>
a) Durch Elektrolyse aus wässriger Lösung . . . . .	I—28
b) Bei hohen Temperaturen . . . . .	28—47
<b>II. Gewinnung von Verbindungen des Chroms mit Metallen . . . . .</b>	<b>47—59</b>
a) Durch Elektrolyse aus wässriger Lösung . . . . .	47—48
b) Bei hohen Temperaturen . . . . .	49—59
<b>III. Gewinnung von Verbindungen des Chroms mit Nichtmetallen . . . . .</b>	<b>59—108</b>
a) Kohlenstoffverbindungen . . . . .	59—60
b) Siliciumverbindungen . . . . .	60—64
c) Phosphorverbindungen . . . . .	64—65
d) Schwefelverbindungen . . . . .	65—66
e) Sauerstoffverbindungen . . . . .	66—108
1. Chromoxydulverbindungen . . . . .	66—68
2. Chromoxydverbindungen . . . . .	68—77
a) Durch Elektrolyse aus wässriger Lösung . . . . .	68—73
b) Bei hohen Temperaturen . . . . .	73—77
3. Chromsäureverbindungen . . . . .	77—108
a) Chromate von Schwermetallen . . . . .	77—86
b) Chromate von Alkalimetallen und Chrom- säure . . . . .	86—108
<b>Nachtrag . . . . .</b>	<b>108</b>



## I. Gewinnung von metallischem Chrom.

### a) Durch Elektrolyse aus wässriger Lösung.

Schon vor nahezu 50 Jahren, als eine billige Massenproduktion chemischer Produkte mit Hilfe des elektrischen Stromes, die ja erst in den letzten 15 Jahren durch eine damals nicht geahnte Entwicklung der Elektrotechnik ermöglicht wurde, gänzlich ausgeschlossen war, wurde von Bunsen bei seinen Streifzügen auf elektrochemischem Gebiete ein Verfahren zur Darstellung von metallischem Chrom gefunden<sup>1)</sup>. Ich gebe das Wesentliche, soweit es angeht, mit seinen eigenen Worten wieder, welche die zu jener Zeit erstaunliche Klarheit zeigen, mit der Bunsen die Bedeutung der Stromdichte für elektrolytische Operationen erkannt hatte.

„Den wichtigsten Einfluss auf die chemischen Wirkungen übt die Dichtigkeit des Stromes aus, d. h. die Stromstärke dividiert durch die Polfläche, an der die Elektrolyse erfolgt. Mit dieser Dichtigkeit wächst die Kraft des Stromes, Verwandtschaften zu überwinden. Leitet man z. B. einen Strom von gleichbleibender Stärke durch eine Lösung von Chromchlorid in Wasser, so hängt es von dem Querschnitt der reduzierenden Polplatte ab, ob man Wasserstoff, Chromoxyd, Chromoxydul, oder metallisches Chrom erhält. Ein nicht minder erhebliches Moment bildet die relative Masse der Gemengteile des vom Strome durchflossenen Elektrolyten. Vermehrt man z. B. allmählich bei stets gleichbleibender Stromstärke und Poloberfläche den Chromchloridgehalt der Lösung, so erreicht man bald einen Punkt, wo die Chromoxydulausscheidung von einer Reduktion des Metalles begleitet und endlich von dieser ganz verdrängt wird.“

Er beschreibt dann weiterhin die Zersetzungszelle, deren einer Pol durch die innere Hohlfläche eines in einem Porzellantiegel

1) Poggendorffs Ann. 91, 619, 1854.



stehenden, mit Salzsäure gefüllten und durch ein Wasserbad heiss erhaltenen Kohletiegels gebildet wird, während der andere Pol, ein schmaler Platinstreifen, in einer zur Aufnahme der Zersetzungsflüssigkeit bestimmten Thonzelle steckte, die im Kohletiegel stand. Diese Vorrichtung erwies sich zur Erzielung hoher Stromdichten an einer Elektrode sehr geeignet, und er empfiehlt sie im allgemeinen zur elektrolytischen Ausscheidung von Metallen, speziell zur Reduktion von Chrom aus seinen wässerigen Lösungen.

„Bei einem solchen Reduktionsversuch mit chromchloridhaltiger Chromchlorürlösung kann man leicht metallisches Chrom in mehr als 50 qmm grossen zusammenhängenden, aber völlig spröden Blechen darstellen, die auf den dem Platinpol anliegenden Flächen vollkommen blank und metallglänzend sind. Das Chrom, das nur auf diesem Wege chemisch rein erhalten werden kann, gleicht im äusseren Ansehen vollkommen dem Eisen, ist aber an feuchter Luft beständiger als dieses und wird beim Erhitzen an der Luft zu Chromoxyd verbrannt. Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure lösen es unter Wasserstoffentwicklung schwierig zu Oxydulsalz auf. Von Salpetersäure, selbst kochender, wird es kaum angegriffen.“

Etwas näher auf die Versuchsbedingungen geht Bunsen in folgenden Sätzen ein: „Die Reduktion des Metalles erfolgte daher aus der konzentrierten, bis zum Kochen erhitzten Chlorürlösung, während jedes Quadratmillimeter der reduzierenden Polfläche einen Strom von der absoluten Intensität 0,067<sup>1)</sup> in sich aufnahm...“ „Vermindert man allmählich die Stromdichtigkeit, so wird bald ein Punkt erreicht, wo die Metallreduktion verschwindet und durch eine reichliche Bildung von wasserfreiem Chromoxyduloxyd ersetzt wird. Dasselbe kann nur auf diese Weise, und zwar in grosser Menge dargestellt und durch anhaltendes Auskochen mit Königswasser rein erhalten werden. Es bildet ein dunkelschwarzes, nicht kristallinisches Pulver, das in keiner Säure löslich ist, und wie Feuerschwamm, aber unter lebhafterem Verpuffen, an der Luft zu grünem Chromoxyd verbrennt. Die Zusammensetzung desselben schwankt zwischen  $\text{Cr}_2\text{Ör}$  und  $\text{Cr}_3\text{Ör}$  ( $\text{Cr}_4\text{O}_6$  und  $\text{Cr}_5\text{O}_6$ . Siehe weiteres unter Chromoxyd). Schliesslich bemerkt Bunsen, dass es gewiss von grossem Interesse sein würde, zu prüfen, ob das aus der grünen und blauen Salzmodifikation des Chroms reduzierte Metall in beiden Fällen identisch sei, oder „ob sich die allotropischen

1) = 0,67 Ampère pro Quadratzentimeter.

Zustände auch bei dem abgeschiedenen Metalle wiederfinden“. Heute sehen wir den Grund für den Unterschied zwischen den grünen und den blauen Chromlösungen darin, dass in ihnen verschiedenartige Molekeln, bezw. Molekelkomplexe vorhanden sind, und sprechen nicht mehr von einer Allotropie des Metalles in jenen beiden Lösungen<sup>1)</sup>.

So wertvoll diese Angaben Bunsens einerseits sind, indem sie die allgemeinen Gesichtspunkte hervorheben, die für die Auffindung der zur Ausscheidung von Chrom günstigsten Bedingungen berücksichtigt werden müssen, so vermisst man doch andererseits genaue Zahlenangaben; es hat den Anschein, als ob er einer geplanten Arbeit die Feststellung der Einzelheiten überlassen wollte, worauf auch der Satz: „Doch habe ich die Einflüsse, von denen die zersetzende Kraft des Stromes abhängt, so weit festgestellt, um die weiteren Untersuchungen meinen Schülern überlassen zu können“ hindeutet. In die Öffentlichkeit ist jedoch nichts weiter gedrungen.

Die nächsten Arbeiten über die Gewinnung von Chrom sind erst über ein Menschenalter später erfolgt; sie wollen bereits den Weg zur industriellen Gewinnung des Chroms zeigen und sind in der Patentlitteratur enthalten. Besonders häufig finden wir die Namen Placet und Bonnet an der Spitze von Patenten, die sich zum Teil mit der Metallelektrolyse im allgemeinen, zum Teil speziell mit der elektrolytischen Darstellung des Chroms befassen. Wir werden auch den Inhalt der ersteren, soweit auf das Chrom Bezug genommen wird, berücksichtigen müssen.

Das erste Patent jener beiden Männer beschäftigt sich mit Verbesserungen bei der Elektrolyse im allgemeinen und bei der Metallelektrolyse im besonderen<sup>2)</sup>. Es zeichnet sich, wie auch andere ihrer Patente, ausser durch seinen Umfang dadurch aus, dass es möglichst allgemeine Gesichtspunkte aufstellt und möglichst weit den Patentschutz auszudehnen sucht.

Die früher erzielten unbefriedigenden Erfolge bei der elektrolytischen Abscheidung von Metallen schreiben sie der schädlichen Bildung von Gasblasen an der negativen Elektrode zu. Um sie zu verhindern, empfehlen sie, die Bäder unter mehr oder minder hohen Druck zu stellen; geschähe dies, dann könne man alle Metalle — das Chrom ist besonders genannt — bei hoher Strom-

1) R. Whitney, Zeitschr. f. physik. Chemie 20, 40, 1896.

2) Engl. Patent Nr. 19344 vom 27. November 1890.

dichte mit grösster Leichtigkeit in bester Qualität und in jeder beliebigen Grösse und Dicke elektrolytisch herstellen! Günstige Erfolge soll man auch erzielen, indem man zwei Elektroden von verschiedener Leitfähigkeit nimmt, z. B. einen Kupferdraht zum Zuleiten der Elektrizität und eine Eisen-, Zink-, oder Platinelektrode zum Ableiten der Elektrizität. Oder man kann auch zwei Elektroden von gleichem Material, aber verschiedener Grösse nehmen. An Stelle der Vermehrung äusseren Druckes kann in manchen Fällen auch mit gleichem Erfolg eine Steigerung der Dichte der Bäder durch Auflösen der Salze elektropositiverer Metalle vorgenommen werden. Folgende Lösungen z. B. soll man herstellen: 1. Gesättigte Lösung eines Gemisches von Kalium-, Natrium- und Ammoniumsulfat; 2. gesättigte Lösung eines Gemisches von Kalium-, Natrium- und Ammoniumchlorid; 3. gesättigte Lösung von Sulfaten oder Chloriden des niederzuschlagenden Metalls.

Von jeder der drei Lösungen nehme man dann ein Liter und mische sie; diese Mischung stellt ein ausgezeichnetes Bad vor, aus dem man die Metalle rein und in beliebig dicken Schichten niederschlagen kann!

An Stelle der gesättigten Lösungen kann man auch nur konzentrierte Lösungen nehmen — 120 bis 150 g von jedem der drei Alkalisalze und 150 bis 200 g von dem Metallsalz jeweils auf 1 Liter Wasser.

Zur Metallraffinierung verwendet man zweckmässig ein Gemisch, das man durch Zusammengiessen von je einem Liter gesättigter Lösung der drei Alkalichloride und der drei Alkalisulfate sowie von Wasser, das mit Schwefel- oder Salzsäure angesäuert ist, bereitet hat. Als Elektroden dienen zwei Platten des zu raffinierenden Metalls.

Die Alkalisulfate und -chloride können durch alle möglichen andern Salze ersetzt werden: durch Alkalinitrate, -phosphate, Magnesiumchlorid, -nitrat u. s. w. Je nach der Natur des Metalls sollen die Bäder alkalisch, neutral oder sauer sein, speziell bei Chrom sollen sie stark sauer sein.

Zur Ansäuerung können ausser den anorganischen alle möglichen organischen Säuren genommen werden. Der Säurezusatz beeinflusst günstig die Reinheit des Metallniederschlages, da etwaige Suboxyde gelöst werden. Erwärmung der Lösungen erscheint vorteilhaft.

Als Anoden können lösliche und unlösliche verwandt werden, wobei es sich jedoch empfiehlt, um die durch die entstehenden

Gasblasen hervorgerufene Polarisation und die Verunreinigung der Bäder infolge der ungenügenden Reinheit der Anoden zu vermeiden, Diaphragmen zu verwenden und an die Anoden Flüssigkeiten zu bringen, die den dort sich entwickelnden Sauerstoff binden, z. B. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure; Chlornatriumlösung, schweflige Säure u. s. w.

Bei unlöslichen Anoden leistet auch ein Rauhmachen der Oberfläche gute Dienste zur Verhütung der Polarisation.

Die Qualität des Niederschlages soll durch Zusatz (von 1 bis 2 g auf 10 Liter) aller möglichen organischen Stoffe, wie Gelatine, Gummi u. s. w., oder der Chloride des Schwefels, der Sulfide von Natrium, von Jod, von Arsensäure u. s. w. gewinnen.

Um Legierungen zu erhalten, verfährt man folgendermassen: Nach Herstellung eines Bades von grosser Dichte, z. B. des oben beschriebenen Gemisches der drei Alkalisulfate oder -chloride, giebt man entweder die Salze der verschiedenen Metallen, die man zu legieren wünscht, hinzu oder man bedient sich löslicher Anoden der betreffenden Metalle. Sodann leitet man einen schwachen Strom durch die Lösung, den man ganz allmählich verstärkt. Es sind nun zwei Fälle möglich. Ist das Bad sauer, so schlägt sich zuerst stets das Metall nieder, das am meisten elektronegativer ist; ist das Bad alkalisch, so scheidet sich das Metall zuerst aus, das am meisten elektropositiver ist! Späterhin braucht man dann nur die Stärke des Stromes zu erhöhen, um eine Legierung, bestehend aus sämtlichen im Bade enthaltenen Metallen zu erhalten. Durch Veränderung der Salzkonzentrationen oder der Oberflächen der löslichen Metallanoden lassen sich die Mengenverhältnisse der in der Legierung enthaltenen Metalle verschieben.

Auf diese Weise sind z. B. sehr geschmeidige Legierungen von Zink, Zinn oder Kupfer mit Aluminium, Chrom, Wolfram und Molybdän erhalten worden, auch sehr harte und zähe von Chrom mit Wolfram, Eisen und Molybdän und sehr leichte von Aluminium mit einer geringen Menge von Chrom, Wolfram, Eisen und Molybdän.

Sind die Erze genügend gute Leiter der Elektrizität, so können sie direkt als Anoden dienen. Im anderen Falle müssen die wertvollen Metalle gelöst werden und können dann nach der beschriebenen Methode aus der unreinen Lösung in reinem Zustande erhalten werden.

Von den Patentansprüchen führe ich nur diejenigen an, die sich direkt oder indirekt auf das Chrom beziehen:

1. Die Methode zur Verstärkung der Wirkung des elektrischen Stromes bei der Elektrolyse, darin bestehend, dass man den heissen oder kalten Elektrolyten einem bestimmten Drucke unterwirft, der entweder durch physikalische Mittel, durch Gasdruck, Flüssigkeitsdruck u. s. w. hervorgebracht wird oder durch grössere Dichte der elektrolysierten Flüssigkeit, indem man darin entweder indifferente, durch den Strom nicht zersetzbare Stoffe auflöst, oder indem man sich Leiter von verschiedenem Querschnitt oder verschiedenen Leitungskoeffizienten bedient, die den Strom bei seinem Durchgange hindern und so einen künstlichen Druck erzeugen.

2. Die Ausübung von Druck auf das heisse oder kalte elektrolytische Bad, das die Verbindung des niederzuschlagenden Metalls enthält oder in das eine Anode von dem betreffenden Metall getaucht ist. Dieser Druck wird durch physikalische Mittel (Gas- oder Flüssigkeitsdruck) erzeugt, und gleichzeitig werden zur Darstellung reinen Metalls Ströme von verhältnismässig hoher Intensität benutzt.

3. Die Ausübung von Druck auf das heisse oder kalte elektrolytische Bad, das verschiedene Verbindungen von zwei, drei oder mehr Metallen enthält oder in das die Anoden dieser Metalle getaucht sind. Dieser Druck wird durch physikalische Mittel erzeugt, und gleichzeitig werden Ströme benutzt, deren elektromotorische Kraft und Intensität so reguliert werden kann, dass man einen Niederschlag von den Metallen erzielt, aus denen die Legierung bestehen soll.

4. Der Gebrauch von Anoden von verschiedenem Querschnitt und verschiedenem Leistungsvermögen als eines Mittels zur Erzeugung eines künstlichen Stromdruckes unter gleichzeitiger Benutzung eines Stromes von relativ hoher Intensität, der durch das kalte oder heisse elektrolytische Bad geleitet wird, welches die niederzuschlagenden Metalle (bezw. das Metall) enthält.

5. Die Benutzung von heissen oder kalten elektrolytischen Bädern, deren Dichte und folglich auch deren Druck erhöht sind durch Auflösung von indifferenten Salzen, wie Sulfaten, Sulfiten, Phosphaten und Oxalaten mit alkalischen oder erdalkalischen Basen und überhaupt von allen Verbindungen aller Basen, die elektropositiver oder -negativer als das niederzuschlagende Metall sind, indem das Bad sauer oder alkalisch ist, die Verbindungen des niederzuschlagenden Metalles enthält, oder indem reine oder unreine lösliche Anoden des betreffenden Metalls in die Bäder eingetaucht

sind, bei gleichzeitigem Gebrauch von Strömen von relativ hoher Intensität.

6. Die Benutzung von kalten oder heissen elektrolytischen Bädern, deren Dichte dadurch gesteigert ist, dass sie gesättigt sind: a) in Bezug auf drei Alkalisulfate, b) drei Alkalichloride, c) ein Sulfat oder ein Chlorid oder eine lösliche Verbindung des niederzuschlagenden Metalls bei gleichzeitigem Gebrauch von Strömen von relativ hoher Intensität.

7. Die Benutzung von kalten oder warmen elektrolytischen Bädern, deren Dichte dadurch gesteigert ist, dass man sie aus den beiden gesättigten Lösungen: a) der drei Alkalisulfate, b) der drei Alkalichloride bereitet und in die man lösliche Anoden des niederzuschlagenden Metalls taucht, bei gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität.

8. Die Benutzung von elektrolytischen Bädern, deren Dichte dadurch gesteigert ist, dass man sie entweder aus einer gesättigten Lösung der drei Alkalichloride oder einer gesättigten Lösung der drei Alkalisulfate herstellt, und zu der einen dieser Lösungen eine gesättigte Lösung des Chlorides, Sulfates oder irgend eines löslichen Salzes des niederzuschlagenden Metalls hinzugiebt, oder indem man glatte oder rauhe Anoden des betreffenden Metalls eintaucht, bei gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität.

9. Die Benutzung elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, und in die unlösliche Anoden in porösen Gefässen gestellt sind, welche letztere zur Verhütung der Polarisation eine der folgenden Lösungen enthalten: Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Chlornatrium, Chlorcalcium, schweflige Säure oder Sulfite unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität.

10. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, und in die zur Verhinderung der Polarisation rauhe, lösliche Anoden in porösen Gefässen gestellt sind, deren Anordnung die beiliegenden Tafeln<sup>1)</sup> zeigen, in der Absicht zu verhüten, dass die Unreinigkeiten dieser Anoden das Bad verunreinigen, unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität.

11. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, in welche rauhe, lösliche oder unlösliche Anoden in porösen Gefässen gestellt sind, deren Anordnung

---

1) fortgelassen.

die beiliegenden Tafeln zeigen und die die depolarisierenden Flüssigkeiten enthalten, falls unlösliche Anoden benutzt werden. Die depolarisierende oder die eigentliche Zersetzungsflüssigkeit oder beide sollen automatisch erneuert werden unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität.

12. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, in welche eine lösliche Zinkanode in einem porösen Gefäß gestellt ist, welches Oxalsäure oder Alkalioxalate enthält, um zu verhindern, dass die gebildeten Zinksalze in das Zersetzungsbad gelangen, unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität.

13. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, in die eine lösliche oder unlösliche Anode getaucht ist und in welchen zur Verbesserung der Qualität des Metalls pro Liter 1 oder 2 g Gelatine, Gummi, Dextrin oder ähnliche Stoffe gelöst sind, unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität.

16. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, und in welche lösliche Anoden getaucht sind (als Anoden können bei genügender Leitfähigkeit Erze dienen), oder in denen Verbindungen der zu legierenden Metalle gelöst sind (diese Verbindungen können bei genügender Löslichkeit die betreffenden Erze sein). Die Oberfläche der Anoden und die Verhältnisse, in denen die Verbindungen gelöst werden, variieren nach den Verhältnissen, in denen die Legierungen gewünscht werden, unter gleichzeitiger Benutzung eines Stromes, dessen elektromotorische Kraft und Intensität so reguliert werden kann, dass man einen Niederschlag von den Metallen erzielt, aus denen die Legierung bestehen soll.

17. Die Legierungen: a) von Aluminium, Zink, Zinn oder Kupfer; Chrom, Zink, Zinn oder Kupfer; Wolfram, Zink, Zinn oder Kupfer; Molybdän, Zink, Zinn oder Kupfer u. s. w.; b) von Molybdän und Silber; von Uran und Silber; c) von Chrom und Wolfram, von Eisen und Chrom, von Nickel und Chrom, von Nickel und Molybdän u. s. w.; d) von Aluminium und Chrom, von Aluminium und Wolfram, von Aluminium und Eisen, von Aluminium und Molybdän u. s. w. Diese Legierungen können miteinander legiert werden.

18. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, und in denen gut leitende Erze als lösliche Anoden benutzt sind, unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität, die geeignet sind, das Metall niederzuschlagen.

19. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, in denen schlecht leitende Erze nach vorausgegangener Umwandlung in lösliche Sulfate, Chloride u. s. w. gelöst sind, unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität, die geeignet sind, das Metall niederzuschlagen.

20. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, in denen die Verbindungen wertvoller Metalle gelöst sind, falls diese löslich oder in lösliche Verbindungen umwandelbar sind, unter gleichzeitiger Benutzung eines Stromes, dessen Intensität zeitweise geändert wird, um nacheinander die einzelnen, die Legierung bildenden Metalle niederzuschlagen zu können.

21. Der Gebrauch elektrolytischer Bäder, deren Dichte wie oben geschildert gesteigert ist, und in die die Legierungen wertvoller Metalle eingetaucht sind, wenn diese Legierungen als lösliche Anoden dienen können, unter gleichzeitiger Benutzung eines Stromes, dessen Intensität zeitweise geändert wird, um nacheinander die einzelnen die Legierung bildenden Metalle niederschlagen zu können.

22. Der Gebrauch verschiedener hintereinander geschalteter elektrolytischer Bäder, deren Dichte gesteigert ist, oder die einem hohen Drucke ausgesetzt sind, wie oben geschildert worden, und in denen eine oder mehrere Metallverbindungen gelöst sind, bzw. in welche eine oder mehrere lösliche Metallanoden eingetaucht sind, je nachdem ein einzelnes Metall oder Legierungen hergestellt werden sollen, unter gleichzeitiger Benutzung von Strömen von relativ hoher Intensität, deren Intensität und elektromotorische Kraft, falls Legierungen hergestellt werden sollen, geändert werden können. —

Eine Kritik an der Patentschrift zu üben, erübrigt sich; denn jeder, der auch nur ein wenig Sachkenntnis hat, erkennt sofort, dass es sich hier nicht um wirklich durchgeführte Versuche, sondern, mindestens zum grössten Teil, um Phantasieen handelt. Auch bei den weiteren Patentschriften von Placet und Bonnet werden wir ähnliches wiederfinden und auch bei manchen anderer Erfinder. Eine Erklärung liegt in dem Umstande, dass die Patentschriften vielfach vor völliger Beendigung, mitunter überhaupt vor Beginn zeitraubender Versuche niedergeschrieben sind und deswegen Angaben enthalten, die keineswegs durch das Experiment kontrolliert sind. Deswegen ist gegenüber den Angaben in der Patentliteratur eine gewisse Vorsicht geboten.



Man kann bei dieser Gelegenheit die Frage aufwerfen, ob es angebracht sei, den Inhalt derartiger phantastischer Patentschriften in einer Monographie mitzuteilen. Ich habe nach reiflicher Überlegung diese Frage bejaht und demgemäss gehandelt. Denn einmal ist die Grenze, welche die aufzunehmenden Arbeiten von den übrigen trennt, nicht immer leicht zu ziehen und wird, je nach dem subjektiven Ermessen, verschieden ausfallen, sodann kann immerhin manchmal ein Körnlein Gold unter vieler Spreu versteckt sein, das einen Krystallisationspunkt für spätere Arbeiten geben, allerdings auch sich bei späterer Patentnahme höchst lästig erweisen kann. Jeder, der etwas eingehender mit Patentangelegenheiten zu thun gehabt hat, dürfte die Erfahrung gemacht haben, dass mitunter ganz gleichgiltige Bemerkungen, bei denen sich der fremde Verfasser dem Zusammenhang nach kaum etwas Besonderes gedacht haben kann, oder deren Wichtigkeit er jedenfalls sich völlig unbewusst geblieben ist, bei neuen Patentgesuchen sich als höchst hinderlich und lästig erweisen; selbstverständlich wird aber auch für den zweiten Fall eine genaue Litteraturkenntnis nur von Nutzen sein.

Die Monographie strebt im Gegensatz zu den Jahresberichten u. s. w. eine vollständige Zusammenfassung des betreffenden Gebietes an, in einer Ausführlichkeit, die ein Zurückgreifen auf die mitunter schwer zugängliche Originallitteratur überflüssig machen soll. Sie will über alles, Wertvolles und Wertloses, orientieren, das auf diesem Gebiete geleistet ist. Aus diesen Gründen halte ich eine Auswahl nicht für zulässig.

Ein zweites Patent<sup>1)</sup> von Placet & Bonnet befasst sich direkt mit der elektrolytischen Gewinnung von Chrom. Die Erfinder geben an, dass es bei der elektrolytischen Herstellung von Chrom und Chromlegierungen zweckmässig sei, den Gehalt an Chromsalz in dem Bade während der ganzen Dauer des Prozesses konstant zu halten. Zur Erhöhung des elektrischen Leitungsvermögens sollen dem Bade Sulfate oder Chloride der Alkalien, bezw. Erdalkalien zugesetzt werden; auch der Zusatz von organischen Stoffen, wie Gummi, Dextrin, sei nützlich.

In Bezug auf die Konzentration der Chromsalzlösung selbst empfehlen sie, nur etwa den fünften Teil von der Salzmenge zu nehmen, die zur völligen Sättigung der Lösung nötig sei; die Lösung sei zweckmässig zu erwärmen.

---

1) D. R.-P. Nr. 66099 vom 5. Dezember 1890.

Die Art des Metallniederschlags soll günstig beeinflusst werden, wenn die Oberfläche der Anode grösser sei als die der Kathode. Als Anoden können lösliche und unlösliche verwandt werden, wobei es sich jedoch immer empfiehlt, um die durch die entstehenden Gasblasen hervorgerufene Polarisation und die Verunreinigung der Bäder zu vermeiden, Diaphragmen zu verwenden und an die Anode Flüssigkeiten zu bringen, die den dort sich entwickelnden Sauerstoff chemisch binden, z. B. Schwefelsäure, Salzsäure, Chlornatriumlösung, schweflige Säure u. s. w.

Zur Konstanthaltung des Chromgehaltes im Bade muss festes Metallsalz von Zeit zu Zeit zugesetzt werden.

Als besonders günstig hat sich erwiesen, eine Spannung von 30 bis 40 Volt (!) auf das Bad wirken zu lassen.

Zur direkten Herstellung von Legierungen löst man in dem vorher beschriebenen Bade noch das Salz des zu legierenden Metalles auf, oder es werden die zu legierenden Metalle als lösliche Anoden in eine bis zur Hälfte oder zwei Drittel gesättigte Lösung von Alkalien oder alkalischen Erden gebracht und der Strom in derjenigen Spannung angewendet, „welche der Zusammensetzung der Legierung“ entspricht.

Will man z. B. Eisen mit Chrom legieren, so thut man gut, etwa  $\frac{1}{4}$  von derjenigen Menge Eisensalz in Lösung zu geben, welche zur Sättigung der Flüssigkeit nötig wäre, und etwa  $\frac{1}{5}$  von derjenigen Menge Chromsalz, welche ebenfalls die Flüssigkeit, und zwar in Abwesenheit eines anderen Salzes, sättigen würde. Hierzu fügt man dann möglichst viel Alkali-, bezw. Erdalkalisalze.

„Aus einem solchen Bade kann die Legierung nun entweder direkt als solche erhalten werden oder es können beide Metalle nacheinander, aber aufeinander niedergeschlagen und darauf zu einer Legierung zusammengeschmolzen werden.“ In beiden Fällen lässt sich die Zusammensetzung der Legierung regeln, „im ersteren Falle durch eine bestimmte Spannung, im letzteren durch die Dauer der Einwirkung des Stromes auf das Bad. Bei 6 Volt Spannung scheidet sich nur Eisen, bei 30 Volt nur Chrom aus“. Bei dazwischenliegender Spannung können Legierungen von beliebiger Zusammensetzung erhalten werden. Letztere lassen sich auch herstellen, wenn man aus dem Chrom-Eisenbade zunächst bei 6 Volt Spannung nur Eisen, sodann bei 30 Volt nur Chrom niederschlägt und den Niederschlag schmilzt.

### Patentanspruch.

Elektrolytische Gewinnung von Chrom und dessen Legierungen, dadurch gekennzeichnet, dass man zu der Lösung eines Chromsalzes in etwa der fünffachen Menge des zur Lösung erforderlichen Wassers das abzuscheidende Metall chemisch nicht beeinflussende Stoffe, z. B. Alkali- oder Erdalkalisulfate, Chloride oder ähnliche Salze, allein oder in Verbindung mit organischen Stoffen, Gummi, Dextrin oder ähnlichen Stoffen, bis zur Sättigung hinzufügt und dieses Gemisch in kaltem oder warmem Zustand elektrolysiert, wobei der Chromgehalt des Bades möglichst gleichmässig erhalten wird. —

Die nächste Patentschrift<sup>1)</sup> derselben Erfinder ist betitelt: Neuerungen, betreffend die Elektrolyse von Metallen. Sie nehmen auf ihr erstes englisches Patent Nr. 19344 vom Jahre 1890 (Seite 3) Bezug und schlagen jetzt zur Verhütung der Oxydbildung an der Kathode an Stelle von Säure die Zugabe von sauren Salzen (Bisulfate, -phosphate, -acetate u. s. w.) vor. Speziell bei der Chromausfällung aus einer Lösung, die 10 bis 15 g Chromalaun, 10 bis 15 g Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsulfat, bezw. ein Gemisch dieser Sulfate auf 100 g Wasser enthält, sei der richtige Säurezusatz schwer zu finden, wohingegen man sofort einen ausgezeichneten Chromniederschlag bekäme, wenn an Stelle der Sulfate Bisulfate gebraucht würden, also z. B. auf 10 bis 15 g Chromalaun und 100 g Wasser 10 bis 15 g Bisulfate. Falls letztere freie Säure enthielten, sei die entsprechende Menge Sulfat zuzumischen. Ebenso wie Chrom liessen sich auch Chromlegierungen, sowie andere Metalle aus den entsprechenden Lösungen gut ausfällen.

Der Patentanspruch lautet: Der Gebrauch mehrbasischer starker Salze allein oder mit Neutralsalzen gemischt, um elektrolytische Niederschläge von Chrom, Aluminium, Kupfer, Eisen, Nickel, Kobalt, Wolfram, Molybdän, Antimon, Zinn, Silber u. s. w. und ihre Legierungen in oben beschriebener Weise zu erhalten. —

In zwei weiteren, zu gleicher Zeit genommenen Patenten lassen sich Placet und Bonnet noch einige Abänderungen ihres Verfahrens zur Chromgewinnung schützen.

Die erste Patentschrift<sup>2)</sup> trägt die Überschrift: Eine Methode zur Ausscheidung von Chrom mit Hilfe elektrolytischer, Chromsalze enthaltender Bäder.

---

1) Engl. Patent Nr. 22854 vom 31. Dezember 1891.

2) Engl. Patent Nr. 22855, vom 31. Dezember 1891. Amerik. Patent Nr. 526114.

Als Bad wird wiederum eine Lösung von 10, 15 bis 20 g Chromsulfat auf 100 g Wasser benutzt, der ausserdem so viel Schwefelsäure zugesetzt ist, dass keine Oxydbildung an der negativen Elektrode stattfinden kann. An Stelle von Chromsulfat kann auch Chromalaun, an Stelle von Schwefelsäure auch Salpeter-, Salz-, Fluorwasserstoff- und organische Säuren, bezw. eine Mischung davon genommen werden. Vorzügliche Niederschläge von Chrom soll man z. B. erhalten, wenn man ein Bad, bestehend aus 10 bis 15 g Chromalaun, 10 bis 15 g Natrium- oder Kaliumsulfat, 5 g Oxalsäure oder einer anderen organischen Säure und 100 g Wasser erhitzt, bis die anfänglich grüne Lösung violett geworden ist, und dann elektrolysiert.

Auch eine Lösung von Alkalichromat oder -bichromat, der etwas Sulfat zugesetzt ist, kann verwandt werden; zur Beschleunigung der Reaktion wird Zusatz von ein wenig Alkohol angegeben. Am besten ist es, Chromsulfat oder besser, Chromalaun hinzuzufügen, etwa in folgender Menge: 10 bis 15 g Chromat oder Bichromat, 10 bis 15 g Chromalaun und 100 g Wasser.

An Stelle des Chromates kann auch die kostspieligere Chromsäure, an Stelle des Chromalauns können auch andere Chromsalze, wie Nitrate u. s. w., in den oben erwähnten Bädern genommen werden. Auch alkalische Chrombäder geben bei der Elektrolyse Chrommetall, selbst wenn die Chromlösung mit Alkali einen Niederschlag giebt; das Gleiche gilt für Cyan-, bezw. Sulfoeyanalkali-Bäder, und schliesslich scheiden auch Lösungen von Roseochromsalzen oder ammoniakalischen Chromverbindungen bei der Elektrolyse Chrom aus.

Allen Bädern kann man zur Erhöhung der Leitfähigkeit 10 bis 15 Prozent Alkalisulfat, bezw. Ammoniumsulfat, bezw. eine Mischung beider oder Alkalinitrate, -phosphate u. s. w. zusetzen, so dass man z. B. hat: 10 bis 15 g Chromalaun oder fluorwasserstoffsäures Chrom, 10 bis 15 g fluorwasserstoffsäures Natrium, Kalium oder Ammonium, 5 bis 10 g Fluorwasserstoffsäure, bezw. eine andere Säure.

Falls man schnell einen reichlicheren Niederschlag erhalten will, soll man bei höherer Temperatur arbeiten. „In manchen Fällen erhitzen wir unsere Bäder so hoch, dass die gebrauchten Salze schmelzen“ (siehe später).

Die Zusammensetzung der Lösung wird entweder durch Anwendung löslicher Anoden oder durch Cirkulation konstant gehalten. Zusatz geringer Mengen von Alkohol, Zucker, Glycerin

oder analogen organischen Stoffen zu den Bädern übt eine günstige Wirkung auf die Qualität des niedergeschlagenen Metalles aus.

Endlich kann man unter Benutzung der beschriebenen Bäder, die auch gemischt werden können, und Hinzufügen anderer Metallsalze Legierungen erzeugen. Letztere erhält man auch durch abwechselndes Niederschlagen von Chrom und dem betreffenden Metalle und darauffolgendes Schmelzen.

Der Patentanspruch lautet: Der Gebrauch eines elektrolytischen, Chromsalze enthaltenden Bades in bezeichneter Art und für bezeichneten Zweck. —

Die zweite Patentschrift<sup>1)</sup> hat den Titel: Eine Methode zur Ausscheidung von Chrom mit Hilfe elektrolytischer, Chromsäure enthaltender Bäder. Die darin angegebenen Bäder brauchen nur 1 bis 2 g Chromsäure in 100 g Wasser zu enthalten, jedoch soll mit steigender Konzentration die Menge des Niederschlages wachsen. Die Schattierung (shade) des niedergeschlagenen Metalles ändert sich, wenn geringe Mengen — etwa 5 bis 10 g pro Liter — folgender Säuren zugesetzt werden: Phosphor-, Schwefel-, Oxal-, Benzoë-, Ameisen-, Gallus-, Pyrogallus-, Pikrin-, Purpur-(?) (phenic-), Salycilsäure; und zwar geben diese Lösungen weisse Niederschläge von Chrom.

Essigsäure und Silicium-Fluorwasserstoffsäure geben glänzende, aber dunkle, Borsäure stumpfe, aber sehr reichliche Niederschläge, während bei Zusatz von Schwefel-, Salpeter-, Salz-, Arsen-, Wein-, Citronen-, Milch- und Gerbsäure das Metall mehr oder weniger dunkel, je nach der zugesetzten Menge, fällt. Erwähnt wird noch, dass die für das Bad nötige Chromsäure aus Chromoxyd-Salzen durch elektrolytische Oxydation dargestellt werden kann, sowie, dass auch Legierungen von Chrom und anderen Metallen aus chromsäurehaltigen Lösungen gewonnen werden können.

Als Patent wird beansprucht: Der Gebrauch elektrolytischer, Chromsäure enthaltender Bäder in bezeichneter Art und für bezeichneten Zweck. —

In einer Notiz<sup>2)</sup> vom Jahre 1892: „Herstellung von metallischem Chrom durch Elektrolyse“ bringt E. Placet nichts Neues. Er wiederholt nur, dass man bei Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Chromalaun, zu der schwefelsaures Alkali und eine geringe Menge Schwefelsäure oder anderer Säure hinzugefügt ist, einen

1) Engl. Patent Nr. 22856, vom 31. Dezember 1891.

2) Compt. rend. 115, 945. 1892.

schön glänzenden Niederschlag von reinem Chrom erhält. Auch beliebig dicke und an oxydiertes Silber erinnernde Chromierungen von Bronze, Messing, Kupfer und selbst Eisen sollen sich auf diese Weise ausführen lassen. Vorgelegt werden in der betreffenden Sitzung der Akademie ein mehr als ein Kilogramm schweres Stück metallischen Chroms, Chromlegierungen und Messingzierrat, der elektrolytisch mit Chrom überzogen war.

In Bezug auf die Eigenschaften des so gewonnenen Metalles, das man jetzt wirklich industriell herstellen könne, wird bemerkt, dass es sehr hart, von bläulich-weißer Farbe und ausserordentlich beständig sowohl gegenüber atmosphärischen Einflüssen als auch konzentrierter Schwefelsäure, Salpetersäure und konzentrierte Kalilauge ist.

Elektrolysiert man unter gewissen Bedingungen, so erhält man Gruppen von Chromkrystallen, die die Form von Tannenzweigen haben.

Die Fruchtbarkeit der beiden Erfinder E. Placet und J. Bonnet ist jedoch mit den soeben besprochenen fünf Patenten nicht erschöpft; schon nach zwei Jahren stossen wir auf ein neues Patent<sup>1)</sup> von ihnen über „Neuerungen in der elektrolytischen Gewinnung von Chrom und Chromlegierungen“.

Sie knüpfen an eine in ihren früheren Patenten (siehe Seite 13) gemachte Bemerkung an, nach der sie in einzelnen Fällen die Bäder so hoch erhitzen, dass die gebrauchten Salze schmelzen, und lassen sich etwas näher darüber aus.

Wir nehmen, sagen sie, z. B. 10 bis 15 g Kaliumbisulfat, 100 g Chromalaun und 100 g Wasser, bringen die Salze durch Erhitzen in Lösung und elektrolysieren; es schlägt sich sofort Chrom an der Kathode nieder. Die Konzentration des Bades halten wir durch Zusatz von Chromalaun oder einer konzentrierten Lösung von Chromalaun und Alkalibisulfat aufrecht; dadurch wird aber das Volumen vermehrt, und es ist deshalb zur Konstanthaltung des Niveaus ein Überlauf angebracht. Falls wir nur Chromalaun zugeben, ist bald alles ursprünglich zur Lösung gebrauchte Wasser verdrängt, und das Bad besteht nur aus Salzen „reduced either by water or by heat (?)“.

Wir können demnach das Wasser zur Bildung des Bades entbehren und das Bad bereiten, indem wir das Salzgemisch direkt zum Schmelzen erhitzen. Dann und wann setzen wir dem Bade ein wenig chloresäures Kalium oder Borsäure, Benzoësäure oder ein anderes analoges (!) Salz zu, um das Niederschlagen des Metalles

---

1) Engl. Patent Nr. 6751, vom 30. März 1893.

zu erleichtern. An Stelle von Kaliumbisulfat gebrauchen wir als Flussmittel auch Natrium- oder Ammoniumsulfat, bezw. -bisulfat oder die Phosphate, Borate, Chlorate, Silikate, Chloride, Fluoride u. s. w. der Alkalien, alkalischen Erden, bezw. Gemische dieser; an Stelle von Chromalaun auch Chromoxyd und alle anderen Chromsalze, die, mit Erdalkalien gemischt, leicht schmelzen. Wegen der hohen Schmelztemperatur des Chroms bedienen wir uns gewöhnlich eines elektrischen Ofens, und anstatt reiner Kohle-Elektroden nehmen wir solche, die aus Gemischen von Kohle, Chromoxyd, Chromsalzen oder -erzen, einem Flussmittel, wie Borax u. s. w., und einem Reduktionsmittel (wie Zink, Magnesium, Aluminium u. s. w.) bestehen, so dass gleichzeitig das Metall geschmolzen und reduziert wird.

Will man unmittelbar Chromlegierungen erhalten, so kann man die Elektroden aus den betreffenden Metallen (Kupfer, Aluminium, Silber, Nickel, Zink) oder aus ihren Oxyden herstellen.

Schliesslich wird empfohlen, in den Schmelztiegel indifferente oder reduzierende Gase, wie Wasserstoff u. s. w., einzuführen, und zwar am einfachsten durch hohle Elektroden.

Der Patentanspruch lautet: 1. Die oben beschriebenen Verbesserungen zur Erlangung elektrolytischer Niederschläge von Chrom von jeder Dicke und in reichlicher Menge zu Handelszwecken; 2. die oben beschriebenen Verbesserungen zur Chromierung verschiedenartiger Gegenstände, unter anderen von Kohlefasern und -stäben, die zur elektrischen Lichterzeugung gebraucht werden; 3. die oben beschriebenen Verbesserungen zur direkten elektrolytischen Herstellung von Legierungen des Chroms und anderer Metalle. —

Zur Beurteilung des Inhaltes dieser von Placet und Bonnet genommenen Patente brauche ich nur auf das zu verweisen, was ich auf Seite 9 gesagt habe. Um meiner Beurteilung jedoch eine experimentelle Unterlage zu geben, habe ich Herrn Schick in meinem Laboratorium veranlasst, einige der in den Patentschriften empfohlenen Bäder herzustellen und zu elektrolysieren.

Ich lasse einen Auszug aus dem Bericht des Herrn Schick folgen:

Von einer bei Zimmertemperatur gut gesättigten Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd wurden 100 ccm auf 600 ccm mit Wasser aufgefüllt und mit Chlornatrium bis zur Sättigung versetzt. Als Kathode diente stets ein Platinblech von 40 qcm wirksamer Oberfläche. Bei 0,2 Ampère pro qcm Stromdichte entstand nur ein ganz geringer schwarzer Niederschlag, der, nach seinem Verhalten, Chrom zu sein schien. Bei einer Stromdichte

von 0,3 Ampère pro qcm wurde kein Niederschlag erhalten. Ebenso blieb der Niederschlag aus, wenn obiges Bad anstatt mit Kochsalz mit schwefelsaurem Natrium gesättigt wurde; in diesem Falle wurde die Elektrolyse bei 30<sup>0</sup> und 80<sup>0</sup> mit 0,2 und 0,3 Ampère pro qcm ausgeführt.

Ein anderes Bad wurde durch Auflösen von 15 g Chromalaun und 15 g Kaliumbichromat in 100 g Wasser bereitet.

Auch in diesem Falle konnten bei der obigen Stromdichte und wechselnder Temperatur, höchstens Spuren eines Chromniederschlages erhalten werden.

Andere Bäder ergaben nicht günstigere Resultate. Es genügt deshalb, die benutzten Bäder anzugeben und zu erwähnen, dass in allen Fällen durch rasche Bewegung der Kathode für gute Rührung Sorge getragen wurde.

Bad III. 15 g Chromalaun, 15 g Fluorammonium, 10 g konz. *HCl*, 100 g Wasser.

„ IV. 15 g Chromalaun, 15 g Bisulfat, 100 g Wasser. —

Diese Resultate stimmen auch mit gelegentlichen Angaben anderer Forscher überein, die ebenfalls beim Arbeiten nach den gegebenen Vorschriften keine Chromniederschläge bekommen konnten<sup>1)</sup>. Danach kann es keinem Zweifel mehr unterliegen, dass das der französischen Akademie von Placet vorgelegte Kilogramm Chrom (S. 15) nicht auf dem angegebenen Wege erhalten worden sein kann oder dass wenigstens die zur Erzielung von guten Chromniederschlägen wesentlichen Bedingungen dort nicht angegeben worden sind.

Während bei den bisher beschriebenen Verfahren nur die Gewinnung von metallischem Chrom erstrebt und die Begleiterscheinungen des Verfahrens wenig oder gar nicht berücksichtigt worden sind, wird in dem jetzt zu besprechenden Patent der Elektro-Metallurgical Company Limited<sup>2)</sup> auf diese besonders Gewicht gelegt. Die Patentinhaberin geht von dem unzweifelhaft richtigen Gesichtspunkte aus, dass, wer einen wirtschaftlichen Nutzen erzielen will, ausser dem Aufwand an elektrischer Energie hauptsächlich zwei Punkte in Betracht ziehen muss, die wesentlichen Einfluss auf den Gestehtungspreis des Metalles haben können, nämlich die zu verwendenden Anoden und die Natur und Menge der entstehenden Nebenprodukte. Da

1) Cowper-Coles, Chem. News **81**, 16. 1900; J. Férée, Bull. Soc. Chim. Paris [3], **25**, 617. 1901.

2) D. R.-R. Nr. 105847 vom 7. September 1898. Das entsprechende Engl. Patent Nr. 18743, 1898 geht unter den Namen Möller und Street.



für die Erzeugung von Chrom z. B. Platinelektroden viel zu teuer kommen, so empfiehlt es sich zur Elektrolyse Chromsulfatlösungen zu wählen, die die Anwendung von Bleianoden ermöglichen. Letztere werden nämlich mit einer Superoxydschicht überzogen, die sie längere Zeit vor der Zerstörung schützt, vorausgesetzt, dass der Gehalt an Schwefelsäure nicht die Konzentration überschreitet, die für Bleiakkumulatoren angemessen ist. Auf diesen Punkt wird man zu achten haben, wenn man sich eines Diaphragmas bedient und als Anodenflüssigkeit Schwefelsäure verwendet, die sich infolge der Elektrolyse allmählich konzentriert und deswegen in passender Weise verdünnt werden muss. Beim Fehlen von Diaphragmen muss der Schwefelsäuregehalt schon deswegen niedrig gehalten werden, um überhaupt einen Niederschlag von Chrom zu bekommen, und es liegt demgemäß in diesem Falle kein Grund vor, Vorsichtsmassregeln für Erhaltung der Elektroden zu treffen.

Das zweite Ziel, Nebenprodukte zu erhalten, die immerhin noch einen gewissen kommerziellen Wert haben, und zugleich ihre Menge auf ein Minimum herabzudrücken, will die Patentinhaberin auf folgende, ziemlich komplizierte Weise erreichen.

Man denke sich z. B. einen mit einem Diaphragma versehenen Elektrolysierapparat, dessen Anodenlauge aus Wasser besteht, das mit 5 Prozent seines Gewichtes an konzentrierter Schwefelsäure von 66 Grad B. angesäuert ist, während in der Kathodenflüssigkeit auf je 1,5 kg Wasser, 1,5 kg Natriumchromalaun und 1,5 kg schwefelsaures Natrium kommen. Erhitzt man diesen auf etwa 90° und elektrolysiert mit einer Stromdichte von 0,4 Ampère pro qcm, so erhält man pro Ampèrestunde 40 g Chrom<sup>1)</sup>. Mit fortschreitender Elektrolyse reichert sich nun einmal, wie schon vorhin erwähnt, die Schwefelsäure in der Anodenabteilung an, sodann wandert aber auch ausser Natriumsulfat Chromsulfat hinüber, das an der Anode zu Chromsäure oxydiert wird. Eine Analyse ergab, dass während der Erzeugung von 23,5 kg metallischen Chroms 0,562 kg Chromsäure ( $CrO_3$ ) entstanden und 0,963 kg Natriumsulfat hinübergetreten waren.

Da nun, wie aus der Formel für Chromsulfat ersichtlich ist, neben 104 g Chrom stets 294 g Schwefelsäure in Freiheit gesetzt werden, so würde eine Fabrik, welche eine Tonne Chrom in 24 Stunden fabrizierte, auch nahezu 3 Tonnen Schwefelsäure von 66 Grad B. erhalten, jedoch in verdünntem Zustande und vermischt mit den andern erwähnten Nebenprodukten, also in ganz gering-

1) Augenscheinlich ein Druckfehler, im engl. Pat. steht 0,20 g (etwa 30 Prozent der Theorie).

wertiger Form. Um diese und andere Übelstände zu vermeiden, wird folgendermassen verfahren.

Man behandelt die Anodenlauge, nachdem sie sich an Chromsäure u. s. w. ziemlich angereichert hat, mit gasförmiger schwefliger Säure, reduziert dadurch die Chromsäure zu Chromsulfat, und konzentriert die Flüssigkeit bis auf etwa 30 Grad B., wodurch gleichzeitig die überschüssige schweflige Säure verdampft wird. Sodann giebt man so viel zweifach chromsaures Natrium hinzu, dass, unabhängig von dem gebildeten schwefelsauren Natrium, noch 2  $CrO_3$  für je zwei Äquivalente  $H_2SO_4$  vorhanden sind<sup>1)</sup>, und lässt dieses Gemisch in mehr oder weniger dünnem Strahl in ein bleiernes Gefäss abfließen, welches stets einen Überschuss an geschmolzenem Schwefel bei etwa 130° enthält. Die Chromsäure oxydiert den Schwefel, und es bildet sich mit den schon erwähnten zwei Äquivalenten freier Schwefelsäure Chromsulfat. Dieses mit dem gebildeten Natriumsulfat ergibt den Alaun. Nach Behandeln mit etwas Wasser und Filtration von dem überschüssigen Schwefel hat man demnach eine Lösung von Chromalaun (und schwefelsaurem Natrium), mit welcher der Elektrolysierapparat, wenn nötig, gespeist werden kann.

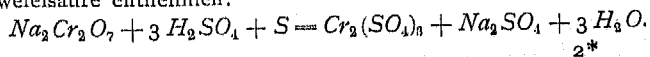
Die erste Behandlung mit schwefliger Säure kann man auch fortlassen, indem man der vorhandenen Menge Chromsäure bei Zusatz des Bichromates Rechnung trägt.

Bei der Betrachtung des Vorganges in der Kathodenabteilung findet man, dass dort natürlich eine immer stärker werdende Verarmung an Chromsulfat stattfindet, während der Gehalt an Natriumsulfat sich nur wenig ändert. Es ist klar, dass unter solchen Umständen bei Sättigung der Kathodenlauge mit Natriumchromalaun die Menge des schwefelsauren Natriums bald einen solchen Grad erreicht, dass der Gang des Processes unterbrochen wird.

Und zwar tritt dies, wie betont wird, sehr leicht ein, da zur Erzielung einer guten Ausbeute der Gehalt der Lösungen an freier Säure sorgfältig reguliert werden und die Masse des Natriumchromalauns und des Hilfssalzes, im vorliegenden Falle Natriumsulfat, im richtigen Verhältnis zu einander stehen muss. Ist dies nicht der Fall, so können folgende Erscheinungen auftreten:

Es bildet sich kein Niederschlag von Chrom, das Bad ist zu sauer. Man elektrolysiert dann einige Zeit, wodurch sich der

1) Der Ausdruck ist wenig klar; aus folgender Formel, nach der die Oxydation voraussichtlich verläuft, kann man das Verhältnis von Chromsäure zu Schwefelsäure entnehmen:



Säuregehalt von selbst vermindert, oder man neutralisiert mittels Chromhydroxyd oder einer andern Basis, bezw. eines Carbonates.

Es entsteht Chromoxyd an der Kathode, als Zeichen, dass Säurezusatz nötig ist.

Es ergibt sich also die Notwendigkeit, das überschüssige schwefelsaure Natrium zu entfernen, was sich einfach dadurch erreichen lässt, dass man die warme Kathodenflüssigkeit abkühlt, wobei Natriumsulfat auskrystallisiert.

Wie ersichtlich, ist auf diese Weise ein dauernder Betrieb unter Ausnutzung der Nebenerzeugnisse gewährleistet. Wenn es beliebt, können einige Änderungen angebracht werden. Statt mit Chromalaun kann der Apparat mit Chromsulfat gespeist werden, wodurch das schwefelsaure Natrium in Wegfall kommt. Ferner kann die in der Anodenabteilung entstehende Säure durch Chromhydroxyd neutralisiert und die ganze Anodenflüssigkeit dann später, wenn eine genügende Auswanderung an Chrom stattgefunden hat, auf die Kathodenseite gebracht werden. Zuvor ist nur noch die Reduktion der gebildeten Chromsäure durch schweflige Säure und weitere Neutralisierung mit Chromhydroxyd nötig. Oder es kann auch die Zugabe des gesamten Chromhydroxydes bis nach erfolgter Reduktion der Chromsäure verschoben werden.

Schliesslich wird erwähnt, dass sich der Prozess auch ohne Diaphragma, wenn auch schwieriger, ausführen lässt, und zur Reduktion der Chromsäure werden Alkali-, Erdalkali- oder Chromsulfid vorgeschlagen.

Die Patentansprüche lauten:

1. Verfahren zur Gewinnung von Chrom durch Elektrolyse von Chromsulfat enthaltenden Salzen unter Verwendung von Bleianoden, dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Anodenabteilung abfliessende Flüssigkeit durch schweflige Säure reduziert und darauf mit geschmolzenem Schwefel behandelt wird, wonach durch Zusatz von chromsaurem Natrium Chromalaun gebildet wird, der der Kathodenabteilung zugeführt wird, wobei die Kathodenflüssigkeit zur Vermeidung einer Anreicherung des Natriumsulfats einer Cirkulation und Temperaturerniedrigung unterworfen wird.

2. Eine Ausführungsart des Verfahrens nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die aus der Anodenabteilung abfliessende Flüssigkeit nach der Reduktion durch schweflige Säure mit Chromhydroxyd gesättigt wird und darauf zur Speisung der Kathodenabteilung dient. —

Man hat, nachdem man sich durch diese Patentschrift hindurchgearbeitet hat, nicht das Gefühl, als ob es sich hier um ein durch

praktische Versuche erprobtes und rentabel befundenes Verfahren handelt.

An dieser Stelle sei auch eines Verfahrens derselben Gesellschaft — Electro-Metallurgical Company — gedacht, das die genaue Überwachung elektrolytischer Metallfällungen und speziell der Chromfällungen ermöglichen soll<sup>1)</sup>. Die Gesellschaft hat bei ihren Versuchen (siehe auch Bunsen S. 1) gefunden, dass bei einem Chrombad mit schwefelsauren Salzen von bekannter Zusammensetzung und bei Innehaltung konstanter Stromstärke die Abänderung der Kathodenfläche eine Änderung der Natur des Niederschlages zur Folge hat. „So erhält man z. B. in demselben Bad und mit derselben Stromstärke mit einer Stange von 8 mm Durchmesser einen Niederschlag von Oxyd, mit einer Stange von 15 mm Durchmesser einen schönen Niederschlag (von Chrommetall?), welcher sich mit guter Ausbeute verdickt. Mit einer Stange von 18 mm Durchmesser wird ein sich nicht verdickender Niederschlag erhalten, und schliesslich, wenn man sich einer Stange von 20 mm Durchmesser bedient, erhält man keinen Niederschlag. Die Zahlen sind nur beispielsweise angegeben; je nach der Zusammensetzung des Bades und dem Gehalt desselben an freier Säure sind sie ganz verschieden.“

Man wird daher für ein gegebenes Bad, das von einer bestimmten Stromstärke durchflossen wird und einen guten Niederschlag auf eine 15 mm dicke Stange ergiebt, leicht einen Stangendurchmesser (Probestange) finden können, welcher in dem gleichen Bad einen sich nicht verdickenden Chromniederschlag erhält. Solange also die Zusammensetzung der Lösung keine wesentlichen Änderungen erleidet, wird der Chromniederschlag auf der ersten Elektrode sich in der gewünschten Weise vermehren, während das Gewicht der zweiten Elektrode, der Probestange, unverändert bleibt. Und umgekehrt, eine Gewichtsveränderung der Probestange wird ein Zeichen dafür sein, dass die Lösung sich geändert hat, der Chromniederschlag auf der ersten Elektrode also auch nicht mehr in der vorgeschriebenen Weise erfolgt, und ein Eingreifen des überwachenden Leiters notwendig ist.

Zum Zweck der selbstthätigen Alarmierung wird die Probestange an den einen Arm einer Wage gehängt und der andere mit einem Kontakt versehen, der den Stromkreis einer elektrischen Klingel schliesst, sobald die Stange ihr Gewicht vermindert oder auch vermehrt, je nach Wunsch. Um die Klingel zum Schweigen und den Elektrolyten wieder in den richtigen Zu-

1) D. R. - P. Nr. 104793 vom 7. September 1898.

stand zu bringen, muss man im ersten Fall das Bad neutralisieren, im zweiten ansäuern.

„Das Verfahren gestattet in genauer Weise die Erkennung des Zustandes des Elektrolyten und dadurch einen regelmässigen Gang des Apparates.“

Der Patentanspruch lautet:

Verfahren zur Überwachung elektrolytischer Metallfällungen, gekennzeichnet durch die Anwendung einer Probestange, welche in dem Fällungsbad parallel geschaltet ist, wobei die Abmessungen der Stange so gewählt werden, dass für die gegebene Stromstärke und bei normalem Gehalt an Säure die Probestange nur mit einem leichten Überzug bedeckt wird, was durch Ausziehen derselben aus dem Bad oder durch ihre Verbindung mit dem Wagebalken, dessen einer Arm den Stromkreis einer elektrischen Glocke schliessen kann, beurteilt werden kann, indem entweder die Vermehrung des Säuregehaltes oder das Verschwinden des Metalles einerseits, die Verminderung des Säuregehaltes oder die Vermehrung des Metallüberzuges auf der Probestange andererseits das Senken des Wagebalkens und das Schliessen des Stromes herbeiführt. —

Die Reihe der Patentschriften über die elektrolytische Fällung von Chrom aus wässriger Lösung ist damit erschöpft. Wir haben nur noch zwei wissenschaftliche Aufsätze über diesen Gegenstand zu verzeichnen.

J. Férédj gibt an, dass er durch Elektrolyse einer Lösung, die 740 g Wasser, 100 g Chlorwasserstoff und 160 g krystallisiertes Chromchlorid enthielt, bei Anwendung einer Platinkathode stahlgraues 99,82 prozentiges Chrom erhalten habe (siehe auch unter Chromamalgam). Die Stromdichte betrug 0,15 Ampère pro qcm, die Spannung 8 Volt.

Einen silberweissen Niederschlag von schönerem Aussehen erhielt er aus einer Lösung von Chromchlorid-Chlorkalium; 266,5 g  $CrCl_3 + 6H_2O$  (1 Mol) und 223,5 g  $KCl$  (= 2 Mol) waren in einem Liter gelöst und Spannung und Stromdichte wie vorhin. Bei 15 qcm Kathodenoberfläche betrug das Gewicht des Niederschlages 3 g, was einer Stromausbeute von 45 Prozent entspricht.

Verfasser spricht sich tadelnd darüber aus, dass oftmals Verfahren zur elektrischen Chromdarstellung ohne genaue Angaben beschrieben seien (vergl. die vorhergehenden Kapitel) und erwähnt, dass er sich vergebens bemüht habe, aus einer mit Schwefelsäure

1) Bull. Soc. Chim. Paris [3] 25, 617, 1901.

angesäuerten Lösung von Chromsulfat, die mit Alkalisulfat versetzt war, Chrom zu erhalten, wie Placet es gewonnen haben will (s. Seite 17).

Das elektrolytisch gewonnene Metall besitzt eine grosse Härte und ist bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich. In Rotglut bedeckt es sich mit einer leichten Schicht von grünem Oxyd.

Weder durch konzentrierte Schwefelsäure, noch durch Salpetersäure wird es angegriffen und ist ohne Einwirkung auf konzentrierte Lösungen von Kaliumhydroxyd.

Einige weitere Angaben über das elektrolytisch niedergeschlagene Chrom findet man bei Cowper-Coles<sup>1)</sup>. Nach ihm ist die Belastung einer Diamantspitze mit 0,07 g nötig, um Chrom (auf Kupfer niedergeschlagen) zu ritzen. Elektroplattiertes Nickel erforderte z. B. 0,01 g, elektroplattiertes Palladium 0,066 g, ein glänzender Palladiumniederschlag 0,09 g. Geschmolzenes Chrom soll wesentlich härter sein.

Die Fähigkeit, das Licht zu reflektieren, wurde beim Chrom sehr bald durch Anlaufen geschwächt, und zwar unter denselben Verhältnissen viel stärker als beim Silber, Platin und Palladium. In hochpoliertem Zustande ist sein Reflexionsvermögen gleich dem des Silbers.

Bei Gelegenheit dieser Beschreibung macht Cowper-Coles die Angabe, dass er schon vor langer Zeit Versuche zur elektrolytischen Darstellung von Chromlegierungen gemacht und darauf im März des Jahres 1884 ein Patent erhalten habe, das ich aber nicht habe ausfindig machen können. Er stellte Chromlegierungen dar, indem er Chromverbindungen mit Holzkohle in einem geschlossenen Tiegel erhitze, auf die reduzierte Masse  $2\frac{1}{2}$  Teile Kupfer und nachher 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Teile geschmolzenes Zinn goss, das Ganze granuliert, wieder schmolz und in die gewünschten Formen goss. „Die geformten Platten werden als Anoden in einer Lösung benutzt, die durch Auflösen von je einem engl. Pfund (= 0,454 kg). Cyankalium und Ammoniumkarbonat in einer Gallone (= 4,543 Liter) auf  $150^{\circ}\text{F.}$  (=  $53^{\circ}\text{C.}$ ) erhitzten Wassers erhalten war, bis ein guter Niederschlag auf der Kathode entstand, bei geringer Stromdichte.“ Man muss gestehn, dass diese Angaben etwas dürftig sind.

Weiterhin berichtet er auch über eigene neue Versuche. Er erhielt einen schönen glänzenden Niederschlag von Chrom aus einer Lösung von 25 Teilen Chromchlorid auf 75 Teile Wasser, wenn er die Lösung bei  $75^{\circ}\text{C.}$  mit einer Stromdichte von 40 bis 50 Ampère pro engl. Quadratfuss (= 0,305 + qm) elektrolysierte. In der Kälte wurde kein Metall, sondern nur ein schwarzer, nicht haftender

<sup>1)</sup> Chem. News 81, 16, 1900.

Niederschlag bekommen; die Spannung betrug 4 Volt. An beiden Elektroden fand Gasentwicklung statt. Gute Niederschläge konnten nur bei überschüssiger Chlorwasserstoffsäure erhalten werden, die das niedergefallene Oxyd löste und die Lösung klar hielt; hiernach scheint auch die vorher erwähnte Chromchloridlösung sauer gewesen zu sein.

Aus einer Lösung, die auf 100 Teile Wasser 100 Teile Chromalaun und 12 Teile Baryumsulfat (Kaliumsulfat?) enthielt, konnte weder in der Kälte noch in der Wärme bei Stromdichten, die zwischen 15 und 90 Ampère pro Quadratfuss schwankten, Chrom erhalten werden. Als Anode diente Kohle und Platin, als Kathode Kupfer. Die Spannung betrug etwa 4 Volt.

Im Jahre 1901 erschien schliesslich eine Arbeit von B. Neumann <sup>1)</sup>, in der die verschiedenen Bedingungen festgestellt wurden, die für die Chromausscheidung von Bedeutung sind. Er geht dabei rationell vor, indem er den Einfluss von Stromdichte, Konzentration und Temperatur bei verschiedenen Lösungen einzeln berücksichtigt. Seine Ergebnisse sind deswegen von Wichtigkeit, und wir wollen uns näher mit ihnen beschäftigen.

Die Versuche wurden von G. Glaser unter Benutzung von Diaphragmen ausgeführt; der Kathodenraum enthielt die Chromlösung, der Anodenraum Mineralsäure oder Salzlösungen. Als Kathode diente gewöhnlich Kohle, doch haftete das ausgeschiedene Chrom auch auf Metallen, wie Platin, Messing, Blei; als Anode diente je nach der Lösung Blei, Platin, Kohle. Starke Bewegung der Kathodenlauge ist für die Erzielung brauchbarer Niederschläge wichtig, weil sonst bei den benutzten hohen Stromdichten die Lösung an der Kathode zu stark verarmt und dann nur Oxyduloxyl, und nicht Metall fällt.

Stromdichte in Ampère pro Quadratcentimeter	Abgeschiedenes Produkt	Stromausbeute in Prozent
0,009	Oxyduloxyl	
0,018	Anfangs Metall, dann Oxyduloxyl	
0,036	Metall vermischt mit Oxyduloxyl	
0,045	Dünne Metallschicht, auf der sich später Oxyduloxyl absetzt.	5,4
0,072	Metall mit geringen Mengen Oxyduloxyl	23,4
0,091	Reines Metall	38,4
0,137	Reines Metall mit Ansatz von Krystallen	38,0
0,182	Reines Metall, grösstenteils krystallisiert	38,6

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 656, 1901; Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung der D. E. G. zu Freiburg i. B.

Zuerst wurden Chromchloridlösungen von einem Gehalt von 100 g Chrommetall im Liter bei Zimmertemperatur elektrolysiert, mit dem aus vorstehender Tabelle ersichtlichen Erfolg.

Variiert man bei gleichbleibender Stromdichte die Temperatur, so zeigt sich, dass die Niederschläge nur bis 50° gut bleiben, über 50° scheidet sich Chrom als schwarzes Pulver ab; die Ausbeute ändert sich wenig.

Die Änderung der Konzentration ergibt folgendes Bild;

Konzentration in Gramm Chrom pro Liter Lösung	Abgeschiedenes Produkt	Stromausbeute in Prozent
210	Metallpulver mit Chromchlorür vermischt	
184	" " " "	
158	Reines Metall	56,6
135	" "	49,0
105	" "	38,4
79	Anfangs Metall, dann Oxyduloxyd	
53	Oxyduloxyd und Wasserstoff	
26	Spur Oxyduloxyd, starke Wasserstoffentwicklung	

Die Stromdichte, bei der die Versuche ausgeführt sind, ist nicht besonders angegeben, wahrscheinlich lag sie zwischen 0,09 und 0,18 Ampère pro qcm.

Hinzugefügt ist die unverständliche Bemerkung, dass es gelingt, die Ausbeute, die hier nur die Höhe von etwa 57 Prozent erreicht, durch Änderung der Anodenlösung bis zu 89,5 Prozent zu steigern. Oder soll es heißen durch Änderung der Kathodenlösung?

Alle vorstehenden Messungen sind an Chloridlösungen gemacht worden; Sulfat- und Acetatlösungen ergeben dasselbe Bild, nur verschieben sich bei der Konzentrations- und Stromdichtetabelle die Werte für die metallische Ausscheidung. Die besten Verhältnisse für Sulfatlösung waren 65 bis 85 g Chrom im Liter, 0,13 bis 0,20 Ampère Stromdichte, wobei die Stromausbeute 84,6 Prozent erreichte. Der Einfluss der Temperatur war, wie beim Chlorid, geringfügig, im günstigsten Falle stieg die Stromausbeute auf 86,2 Prozent.

Die Acetatlösungen gaben nur mangelhafte Niederschläge und sehr dürftige Stromausbeuten.

Bezüglich der Eigenschaften des Elektrolytchroms wird angegeben, dass das Chrom die Neigung hat, ähnlich wie Nickel, in dünnen Blättchen abzuspringen. Trotzdem lassen sich mehrere millimeter dicke blanke Überzüge auf der Kathode herstellen. Lässt man



die Kathode selbst stark rotieren, so erhält man mehrere millimeter starke traubige Gebilde mit krystallinischen Auswüchsen. Auf dem Bruch dickerer glatter Stücke ist deutlich eine schalige Struktur zu erkennen, die wohl von zwischengelagerten dünnen Häutchen von Oxyduloxyd herrührt. Das Metall ist hellgrau, mattglänzend und ähnelt blankem Stahl. In dünnen Schichten sieht es silberartig aus. Seine Reinheit ist sehr gross, nur 0,1 bis 0,2 Prozent Eisen wurde gefunden, während das Handelschrom nur eine Reinheit von 97 bis 98 Prozent im Durchschnitt haben dürfte, wenn sich auch reinere Sorten herstellen lassen. Das Elektrolytchrom ist hart und spröde und zeigt ebenso wie das Goldschmidtsche zwei verschiedene Zustände, den aktiven (unedlen) und passiven (edlen), die sich künstlich erzeugen und vernichten lassen. Frisch aus dem Bade genommen ist es aktiv, wird beim Liegen an der Luft allmählich passiv und kann nach den von Hittorf angegebenen Methoden leicht wieder aktiv gemacht werden.

Periodische Erscheinungen traten beim Lösen, soweit es sich feststellen lies, nicht auf, was durch die Annahme, dass die periodischen Erscheinungen durch irgend ein fremdes Element im Chrommetall hervorgebracht werden, erklärt wird.

Die Werte der Potentialsprünge in absoluter Zählung vom Elektrolytchrom in normaler Chromsulfatlösung waren 0,258, in normaler Chromchloridlösung 0,241, während die entsprechenden Zinkwerte 0,524 und 0,503 und die Kadmiumpunkte 0,162 und 0,174 sind. Das (aktive) Chrom steht also in der Spannungsreihe, wie schon von Hittorf bemerkt, zwischen Zink und Kadmium.

Als Zersetzungswert ergab sich für fünffach normale Sulfatlösung 1,90 Volt, für achtfach normale Chloridlösung 1,69 Volt. Für praktische Zwecke war mindestens die doppelte Spannung nötig.

In der sich an diesen Vortrag anschliessenden Diskussion erwähnte H. Goldschmidt, dass er früher ebenfalls in ähnlichen Apparaten Versuche zur Abscheidung von Chrom angestellt hätte. Salzsäure und auch essigsäure Lösungen, letztere mit schlechterem Erfolge, wurden verwandt; als Kathode diente ein Eisenrohr, das um seine Achse in schnelle Rotation versetzt wurde, als Anode Retortenkohle, die in Salzsäure resp. angesäuerte Chromchloridlösung tauchte. Zur Verbesserung der Rührung wurde noch ein Propeller in der die Kathodenflüssigkeit enthaltenden Thonzelle an dem unten geschlossenen Eisenrohr angebracht. Bei Stromdichten von 0,1 bis 0,4 Ampère pro qcm Kathodenoberfläche wurden eigenartig gerippte, resp. gefurchte, sehr spröde, leicht ablös-

bare Schichten von einigen Millimetern Dicke von metallischem Chrom erhalten, das sich aber nie ganz frei von Sauerstoff erwies; es war besonders auf der Oberfläche der Rippen metallisch glänzend. „Herr Dr. Neumann ist entschieden mit seinen Experimenten weiter gekommen als ich, da er die günstigsten Bedingungen genauer erforscht hat; auch habe ich viel schlechtere Stromausbeuten als Dr. Neumann erhalten. — Ich habe aber damals diese elektrolytischen Untersuchungen deshalb völlig bei Seite gelegt, weil Kalkulationen ergaben, dass, selbst bei hoher Stromausbeute, diese Methode, soweit sie zur Chromdarstellung in Aussicht genommen war, infolge des komplizierten Apparates und des hohen Stromverbrauchs, verursacht durch die hohe Spannung am Bade, sich für die Technik zu teuer stellen würde.“

Erwähnenswert ist auch eine spätere Äusserung desselben Redners. „Das Chrom ist, wie Ihnen bekannt geworden, ein in gewisser Beziehung edles Metall, da es sich an der Luft besser als Nickel hält, besser sogar als Kobalt. Leider ist es bisher nicht gelungen, eine festhaltende elektrolytische Chromierung hervorzubringen. Wenn es gelingen würde, metallische Gegenstände mit einer dünnen Haut von Chrom zu überziehen, wie dies mit Nickel so vielfach geschieht — neuerdings werden auch elektrolytische Zinkniederschläge erfolgreich hergestellt — so würde, glaube ich, vielen Zweigen der Technik, auch der Kunstindustrie, ein grosser Dienst geleistet werden. Es mag vielleicht ein kleiner Schritt zur Erreichung dieses Zieles damit gethan werden, dass man lösliche Anoden aus Chrom verwendet, mit deren Hilfe man demnach ein konstantes elektrolytisches Chrombad herstellen kann. Weiter voran bringen uns aber sicher die soeben gehörten Untersuchungen des Herrn Dr. Neumann, die wohl die Grundlage zu einer technisch brauchbaren Chromierung geben könnten, schwerlich aber, wie gesagt, zu einer Chromdarstellung. Voraussichtlich müsste sich ein auf Eisen hergestellter Chromüberzug ebenso gut halten, wie ein solcher von Zink.“

In Bezug auf den letzten Punkt wurde von Ostwald die Befürchtung geäussert, dass, selbst wenn es gelänge, Eisen mit Chrom zu überziehen, das Chrom kaum zu erhalten sein würde, da es bei Berührung mit diesem Metall wieder aktiv würde. „Also, die Gefahr beim Chrom liegt darin, dass, wenn es darauf regnet, die Wasserstoffentwicklung anfängt, und dann können wir das Chrom von unserem verchromten Fahrrad im Taschentuche nach Hause tragen.“

Wenn auch dieser Umstand jedenfalls der Beachtung wert ist, so dürfte die Befürchtung in so hohem Masse wohl nicht begründet sein. Denn Chrom ist selbst im unedlen Zustande noch edler als Zink.

Wie schon bemerkt, ist von Hittorf festgestellt worden, dass das Chrom in zwei Zuständen vorkommt, einem aktiven, in dem es zwischen Zink und Kadmium, und einem passiven, in dem es dem Silber nahe steht; er giebt auch die Umstände an, unter denen das Chrom aktiv, bezw. passiv wird. Ich darf mich hier damit begnügen, auf diese Arbeit, die leicht zugänglich ist und nicht in den Rahmen unserer Betrachtungen fällt, hinzuweisen<sup>1)</sup>; desgleichen auf die Arbeit von Ostwald: „Über die periodischen Erscheinungen bei der Auflösung des Chroms in Säuren“<sup>2)</sup>, und die sich an letztere anschliessende Abhandlung von Brauer<sup>3)</sup> „Über das elektrische Verhalten des Chroms bei der Auflösung in Säuren.“

#### b) Bei hohen Temperaturen.

(Siehe auch Seite 15 und 16.)

Nicht viel später als das erste Patent zur elektrolytischen Gewinnung von Chrom aus wässriger Lösung genommen wurde, finden wir auch schon in einer Patentschrift<sup>4)</sup> die Gewinnung von Chrom bei hohen Temperaturen mit Hilfe des elektrischen Stromes erwähnt. Die geschützte Erfindung erstreckt sich auf das Schmelzen und die Reduktion von Erzen, die mit Hilfe des elektrischen Stromes erhitzt wurden, zur Erzeugung von Aluminium oder seiner Legierungen, sowie anderer Metalle oder Metalllegierungen von mehr oder weniger strengflüssigem Charakter, wie Bor, Silicium, Calcium, Chrom, Titan u. s. w., Eisen und Stahl. Schmilzt und erhitzt man das Erz, gewöhnlich Oxyde, mittels des elektrischen Stromes, so wird es zersetzt, und der freigewordene Sauerstoff greift Gefäss und Elektroden heftig an, was grosse Kosten verursacht. Dies wird nun vermieden durch Einführung eines reduzierenden „gasförmigen Agens“ in der Art, dass sich der Sauerstoff, bezw. der schädliche Bestandteil mit dem Reduktionsmittel vereinigt, so dass die Elektroden geschützt werden.

Bei Oxyden können z. B. Wasserstoff, Kohlenwasserstoffe, insbesondere gewöhnliches Leuchtgas, genommen werden.

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 729. 1898; 30, 481. 1899; 34, 385. 1900.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 35, 33 und 204. 1900.

3) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 441. 1901.

4) Engl. Patent Nr. 9361 vom 17. Juni 1890. Thomas Leopold Wilson.

Die Manipulation bei der Herstellung von Aluminium- und Aluminiumbronze, bei der die Erfindung in erster Linie Anwendung finden sollte, wird ausführlich beschrieben, worauf wir nicht weiter eingehen brauchen. Es genügt, die für uns wesentlichen Patentansprüche hierher zu setzen.

1. Der hierin beschriebene Reduktionsprozess für Metalle oder Erze, darin bestehend, dass man sie vermittelst des zwischen dem Metall oder Erz und einer Elektrode übergelenden elektrischen Lichtbogens zum Schmelzen erhitzt und ein reduzierendes Agens zwischen die Stelle, an der der Sauerstoff, bezw. ein anderes störendes Agens frei wird, und die glühende gefährdete Elektrodenoberfläche einführt, um letztere vor Zerstörung zu schützen, im wesentlichen in der oben beschriebenen Art.

2. Der hierin beschriebene Reduktionsprozess für Metalle oder Erze, darin bestehend, dass man sie vermittelst des zwischen dem Metall oder Erz und einer oberhalb befindlichen Elektrode übergelenden elektrischen Bogens zum Schmelzen erhitzt und ein reduzierendes Agens abwärts in den Bogen zwischen die Stelle, an der der Sauerstoff, bezw. ein anderes störendes Agens frei wird, und die glühende gefährdete Elektrodenoberfläche einführt, um letztere vor der Zerstörung zu schützen, im wesentlichen in der oben beschriebenen Art.

3. Der hierin beschriebene Reduktionsprozess für Metalle oder Erze, darin bestehend, dass man sie vermittelst des zwischen dem Metall oder Erz und einer oberhalb befindlichen Elektrode übergelenden elektrischen Bogens zum Schmelzen erhitzt und ein reduzierendes Agens abwärts in den Bogen durch bezeichnete Elektrode einführt, wobei das Gas gleichmässig rund um ihr glühendes Ende streicht und in schützendem Strom, die Elektrode allseitig umhüllend, emporsteigt, im wesentlichen in der im einzelnen beschriebenen Art und zu bezeichnetem Zweck.

4. Der hierin beschriebene Reduktionsprozess für Metalle oder Erze, darin bestehend, dass man sie der Hitze eines elektrischen Bogens unterwirft, der zwischen einer unter dem Metall oder Erz vorhandenen positiven und einer darüber befindlichen negativen Elektrode übergeht, und ein reduzierendes Gas in den Bogen durch bezeichnete negative Elektrode einführt, wobei das Gas mitten durch den Gasstrom geht, der von dem unterhalb befindlichen positiven Bad gegen die negative Elektrode geschleudert wird und so die Elektrode vor Zerstörung bewahrt, im wesentlichen wie vorher ausgeführt.

5. Der hierin beschriebene Prozess zur Reduktion von Aluminium oder anderen Metallen aus strengflüssigen Erzen und zur Herstellung von Legierungen dieser Metalle, darin bestehend, dass das Erz mittelst eines elektrischen Bogens zum Schmelzen erhitzt wird, in Gegenwart eines geschmolzenen Bades des zu legierenden unedlen Metalles, und dass der elektrische Strom von benanntem Bade als Anode zu einer darüber befindlichen Kohlenkathode geht, bei Anwesenheit eines reduzierenden Agens, das sich mit dem frei gewordenen Sauerstoff, bezw. einem anderen aus der Zersetzung des Erzes sich entwickelnden Agens verbindet, im wesentlichen in der vorher beschriebenen Art.

6. Der verbesserte elektrische Ofen zur Reduktion strengflüssiger Erze, bestehend in einem Schmelztiegel, welcher mit einer Stromzuleitung verbunden ist, die zur Zuführung des elektrischen Stromes zum Tiegelinhalt dient, einer röhrenförmigen Elektrode, die abwärts in besagten Tiegel ragt, und einer Quelle für reduzierende Gase, die mit der Elektrode in Verbindung steht und das Gas durch letztere in den Tiegel sendet, um das weissglühende Ende der Elektrode zu umhüllen und zu schützen, im wesentlichen in der zuvor beschriebenen Art. —

Mit der Herstellung von Chrom als Hauptgegenstand befasst sich ein im Jahre 1893 von der Firma Friedrich Krupp in Essen genommenes Patent<sup>1)</sup>: Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von reinem Chrom dient eine Anode aus unreinem kohlenstoffhaltigen Rohmetall, in der Form wie die Technik es liefert; leitet man unter Verwendung von z. B. geschmolzenem Chlornatrium als Elektrolyten einen elektrischen Strom hindurch, so wird die Anode durch das Chlor in Metallchloride übergeführt, die sich in der Schmelze auflösen, während an der Kathode eine Abscheidung von metallischem Natrium stattfindet. Letzteres muss, da es bei Berührung mit dem gelösten Metallchlorid das Metall aus der Lösung wieder ausfällen würde, unschädlich gemacht werden. Hierzu werden verschiedene Wege angegeben.

Man kann z. B. den negativen Pol mit einer Thonzelle umgeben, bezw. ein unangreifbares Diaphragma zwischen die beiden Pole bringen, oder die Elektrolyse in einem U-förmigen Rohr aus feuerfestem Material vollziehen. Auch kann man das ausgeschiedene Natrium durch entsprechende Erhitzung verdampfen oder durch einen Chlorstrom wieder in Chlornatrium zurückverwandeln.

---

1) D. R.-P. Nr. 81225 vom 1. Juni 1893.

Sobald eine genügende Menge Metall sich gelöst hat, entfernt man von der Kathode alles dort noch vorhandene Natrium, bezw. Natriumoxyd auf passende Weise und erhält dann bei weiterer Elektrolyse die reinen Metalle oder Legierungen, während gleichzeitig am positiven Pol immer neues Metall gelöst und die Zusammensetzung des Bades konstant erhalten wird. Bei Verwendung von unreinem Ferrochrom als Anode soll reines Ferrochrom gewonnen werden können; ein Gleiches gilt für andere Metalle und Legierungen.

An Stelle von Chlornatrium können auch andere, bei Rotglut schmelzenden Haloïdverbindungen, und, falls diese zur Verfügung stehen, auch direkt die Haloïdverbindungen der zur Elektrolyse kommenden Hüttenprodukte in der gewünschten Konzentration genommen werden.

Der Patentanspruch lautet: Ein elektrolytisches Verfahren zur Darstellung von reinem Chrom- und Manganmetall und reinen Chrom- und Manganlegierungen auf feurigflüssigem Wege, dadurch gekennzeichnet, dass die kohlenstoffhaltigen Metalle und Legierungen der beiden genannten Metalle in einer leichtflüssigen Schmelze von Haloïdverbindungen als Anoden benutzt werden und die reinen Metalle, bezw. Legierungen an der Kathode zur Ausscheidung gelangen. —

Die Herstellung von reinem Chrom dürfte auf dem angegebenen Wege nicht ohne weiteres gelingen, denn die metallischen Verunreinigungen des Rohmetalles werden sich zum grossen Teil in dem elektrolytisch ausgeschiedenen Chrom wiederfinden.

Überhaupt scheint der Begriff der Reinheit etwas weit gefasst zu sein, indem schon das Fehlen von Kohlenstoff als genügend angesehen wird, um den Kathodenniederschlag als „rein“ zu bezeichnen. Denn was vom reinen Chrom gesagt ist, gilt auch für seine Legierungen; ausser dem zu legierenden Metall werden auch noch andere Metalle sich ausscheiden.

Bei fortlaufendem Betriebe dürfte sich ferner bald eine starke Verunreinigung des Bades störend bemerkbar machen, und ob die Auflösung der Anoden sich dauernd glatt und ohne erhebliche Spannungserhöhung vollzieht, ist auch nicht völlig sicher.

Bessere Resultate dürfte man auf dem Wege erhalten, den Moissan in zwei Abhandlungen<sup>1)</sup> geschildert hat. Er erhitzte

1) Compt. rend. **116**, 349. 1893 und **119**, 185. 1894. Siehe auch Ann. Chim. Phys. [7] **8**, 559. 1896. Eine Form des Ofens, bei der das Rohmaterial durch ein hohles, zweckmässig etwas geneigtes Kohlenrohr, das etwa 1 cm unterhalb des Lichtbogens endigt, in den Schmelzraum geführt wird, ist Compt. rend. **117**, 679 beschrieben.

eine Mischung von calciniertem Chromoxyd und Kohlenstoff im elektrischen Ofen und erhielt einen glänzenden und vollkommen geschmolzenen Regulus. Bei 350 Ampère und 50 Volt war die Operation in 8 bis 10 Minuten beendet; der Regulus hatte ein Gewicht von 100 bis 110 g. Bei 30 Volt und 50 Ampère erhielt er in 30 bis 40 Minuten einen Regulus von 10 g.

Dieser haftete am Tiegel und enthielt mehr oder weniger Kohlenstoff, je nach der Zusammensetzung der ursprünglichen Mischung. Der Kohlenstoffgehalt der analysierten Stücke schwankte zwischen 8,6 und 12,8 Prozent. Durch eine weitere Operation liess sich die Chrommasse reinigen: sie wurde in grosse Stücke zerschlagen, in einen Kohletiegel gebracht, der sorgfältig mit Chromoxyd ausgefüttert war, und mit Chromoxyd bedeckt. Sodann wurde diese Mischung der Hitze des elektrischen Bogens ausgesetzt, wobei das auf der Oberfläche befindliche Oxyd und auch das Metall schmolzen und letzteres nach und nach seinen ganzen Kohlenstoffgehalt verlor; wenigstens blieb beim Erhitzen im Chlorstrom keine Spur Kohlenstoff zurück.

Wie das Chromoxyd, so konnte auch der natürliche Chrom-eisenstein  $FeOCr_2O_3$ , und zwar zu einer Chromeisenlegierung, reduziert werden; es genügte, dieses Material in grobes Pulver zu zerreiben, eine entsprechende Menge Kohle hinzuzufügen und das Ganze im elektrischen Ofen zu erhitzen. Moissan operierte mit 2 kg Substanz und 1000 Ampère bei 60 Volt und erhielt in wenigen Minuten einen vollständig geschmolzenen Klumpen von Ferrochrom von folgender Zusammensetzung: 60,9 Prozent Chrom, 31,6 Prozent Eisen, 6,1 Prozent Gesamt-Kohlenstoff, 1,1 Prozent Silicium. Er schlägt vor, dieses Produkt zur Herstellung von Alkalibichromaten zu verwenden, indem man das grobgepulverte Ferrochrom in ein Bad von geschmolzenem Kalium- oder Natriumnitrat einträgt; es würde dann unlösliches Eisenoxyd und lösliches Alkalichromat entstehen.

In seiner zweiten Note erklärt Moissan, dass das auf dem beschriebenen Wege hergestellte reine Chrom „mit Sauerstoff gesättigt und somit vom Standpunkt des Metallurgen aus verbrannt sei“. Er versuchte deshalb eine andere Reinigungsart, indem er das Metall — in Mengen von 0,5 bis 1 kg — mit Kalk zusammenschmolz. Dieser nahm auch den grössten Teil des Kohlenstoffes auf, unter Bildung von Calciumcarbid; aber im Chrom, das übrigens bei diesem Kohlenstoffgehalt schöne würfel- und oktaederförmige Krystalle bildete, verblieb ein Rest von 1,5 bis 1,9 Prozent, der,

wie angegeben wird, sich nicht entfernen liess. „Wir beobachteten in der That, dass eine umgekehrte Reaktion eintrat, in Gegenwart des flüssigen Kalkes und der Ofengase, wenn das Chrom genügend rein war. Das ganze Metall wurde in eine sehr gut krystallisierte Doppelverbindung von Chromoxyd und Kalk übergeführt<sup>1)</sup>.“

Schliesslich wurde dieses sich leicht bildende Doppeloxyd zur Reinigung benutzt; es wurde mit ihm ein Tiegel aus Kalk ausgefüttert und mitten darin der kohlenstoffhaltige Regulus von neuem geschmolzen. Nach dem Erkalten erhielt man ein glänzendes Metall, das sich leicht feilen und polieren liess und bei der Analyse keine Spur Kohlenstoff mehr zeigte.

Zu diesem Verfahren bemerkt Borchers<sup>2)</sup>: „Diese Frage (der Raffination) hat Moissan in sehr geschickter Weise durch Übertragung des basischen Martin-Verfahrens aus dem Stahlwerksbetriebe auf die Chromraffination gelöst. Durch Erhitzen von Kalk mit Chromoxyd stellt er sich zunächst eine basische Substanz her, welche sowohl zur Oxydation, wie zur Verschlackung der Verunreinigungen zu dienen hat. Wird mit diesem Calciumchromite der Herd eines elektrischen Schmelzofens ausgefüttert, in welchem man dann das kohlenstoff- und siliciumhaltige Metall einschmilzt, so werden die Verunreinigungen ganz wie beim Martin-Verfahren durch Eisenoxyde, hier durch Chromoxyd oxydiert und damit entfernt.

Nähere Angaben über die Kosten dieses Verfahrens sind noch nicht bekannt geworden. An der Ausführbarkeit im grossen ist kaum zu zweifeln; nur würde ich dann das Rohchrom, ohne die zum Schmelzen nötige Wärme aufzuwenden, also als kohlenstoffhaltiges Metallpulver entweder in Tiegelöfen oder in den elektrischen Widerstandsöfen herstellen, um die Kosten dadurch wesentlich zu verringern.“

Bei dieser Gelegenheit weist Moissan darauf hin, dass man geschmolzenen Kalk auch zur Raffinierung von technischem Ferrochrom im elektrischen Ofen verwenden könne. So hat er z. B. gefunden, dass ein technisches Ferrochrom mit 7,3 Prozent Kohlenstoff nach einmaligem Schmelzen unter einer Schicht von geschmolzenem Kalk nur noch 5 Prozent davon enthielt und nach einer zweiten Schmelze nur noch 0,1 Prozent; man kann damit als technisches Produkt eine grosse Menge Chrom in Stahl einführen, ohne den Kohlenstoffgehalt zu erhöhen. Er ist der Meinung, dass sich diese Erfahrungen in der Industrie voraussichtlich werden verwerten lassen.

1) Moissan, Der elektrische Ofen, 1897, S. 196.

2) Elektrometallurgie, 2. Aufl., S. 347.



Da die Eigenschaften des reinen Chroms zu kennen mitunter von Wichtigkeit sein kann, so seien folgende Angaben gemacht, um so mehr, als sie zum Teil den in den Lehrbüchern vorhandenen widersprechen.

Die Dichte beträgt bei 20° 6,92. An der Spitze der blauen Lötrohrflamme verbrennt es schnell und unter viel lebhafterem Funkensprühen als das Eisen; den Rückstand bildet ein rundes Stück geschmolzenen Chromoxydes. Bemerkenswert ist übrigens, dass der kohlenstoffhaltige Regulus viel schwerer verbrennt, wiewohl er niedriger schmilzt; der Schmelzpunkt des reinen Chroms liegt über dem des Platins.

Im elektrischen Ofen geschmolzenes Chrom stellt eine leicht bewegliche glänzende Flüssigkeit, ähnlich dem Quecksilber, vor; man kann es in eine Form giessen. Bei Verwendung von 1000 Ampère und 70 Volt wurden gelegentlich in einem passenden Ofen 10 kg (nicht ganz reinen) Chroms auf einmal geschmolzen.

Ganz reines, eisenfreies Chrom übt keine Wirkung auf die Magnethadel aus. Seine Politurfähigkeit ist gross und seine Härte geringer als die des Quarzes; Glas wird nur sehr schwierig geritzt. Viel härter ist kohlenstoffhaltiges Chrom. Das Karbür  $CCr_4$  ritzt, wenn auch schwierig, Quarz, das Karbür  $C_2Cr_3$  den Topas, und der feinkörnige Regulus, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen 1,5 und 3 Prozent schwankt, kann sogar nur von Schleifsteinen, die mit Diamanten besetzt sind, bearbeitet werden.

Kohlensäure und Feuchtigkeit haben auf den Chromregulus bei gewöhnlicher Temperatur keine bemerkbare Einwirkung, während reines, gut poliertes Chrom eine oberflächliche, leichte Oxydation erfährt. Im allgemeinen kann es als unveränderlich an der Luft bezeichnet werden. Im Sauerstoff auf 2000° erhitzt, verbrennt es unter glänzendem Funkensprühen. Erhitzt man Feilicht auf 700° in Schwefeldampf, so wird es glühend und verwandelt sich in Chromschwefel.

Erhitzt man ein Gemisch von reinem Chrom und Kohle, so bildet sich bei heftigem Gebläsefeuer das in Nadeln krystallisierende Karbür  $CCr_4$ , während bei der Temperatur des elektrischen Ofens  $C_2Cr_3$  entsteht.

Bor und Silicium verbinden sich mit Chrom in der Hitze des elektrischen Ofens zu schön krystallisierenden Verbindungen von grosser Härte und grosser Widerstandsfähigkeit gegen chemische Reagentien.

Gasförmiger Chlorwasserstoff wirkt bei Rotglut unter Bildung von Chromchlorür ein; wässrige Chlorwasserstoffsäure greift das Metall in der Kälte sehr langsam, schneller in der Hitze an; als Anode verwendet, löst es sich auch in verdünnter Säure auf, die sonst nur beim Sieden einen Angriff erkennen lässt. Genauere Angaben über das Verhalten des Chroms gegen Säuren und bei der Verwendung als Elektroden, über seinen „passiven“ und „aktiven“ Zustand u. s. w. gab einige Jahre später Hittorf (siehe S. 28).

Bei  $1200^0$  verwandelt sich das Chrom in einem Schwefelwasserstoffströme gänzlich in ein Sulfür von krystallinischem Aussehen; in Kohlensäure bedeckt es sich bei dieser Temperatur nur oberflächlich mit einer Schicht von grünem Oxyd, gemischt mit Kohle; Kohlenoxyd zersetzt es, wobei sich an der Oberfläche ein Niederschlag von  $Cr_2O_3$  bildet, bei gleichzeitiger Karburierung, ein Umstand, der die Schwierigkeiten erklärt, denen man begegnet, wenn man Chrom in einem Kalkiegel raffinieren will.

Von geschmolzenem Kalihydrat wird das Chrom nicht merklich angegriffen, dagegen verbrennt es mit prächtigem Glanze, in Berührung mit geschmolzenem Salpeter oder, noch besser, mit Kaliumchlorat bei Rotglut.

Schliesslich wird auf die interessanten Eigenschaften einiger Legierungen hingewiesen. So zeigt reines Kupfer, dem etwa 0,5 Prozent Chrom zugesetzt ist, einen nahezu doppelt so hohen elektrischen Widerstand und ist bei guter Politurfähigkeit den Einflüssen feuchter Luft gegenüber beständiger als ohne diesen Zusatz. —

Von ‚weiten Gesichtspunkten‘ ausgehend, liessen sich 1896 zwei Russen, A. Koryscheff und S. Demmenie, ein sehr allgemeines Verfahren zur direkten Herstellung von Eisen, Chrom und analogen Metallen aus ihren Sauerstoff-, Schwefel-, Arsen- u. s. w. Verbindungen, durch ein englisches Patent<sup>1)</sup> schützen, und da sie sich auch der elektrischen Energie hierbei bedienten, so soll aus der sehr umfangreichen und mit vielen Zeichnungen versehenen Patentschrift das für uns Wesentliche wiedergegeben werden. Auf die Konstruktion des ebenfalls unter Patentschutz gestellten neuen metallurgischen Schmelzofens brauchen wir jedoch nicht näher einzugehen.

Die beiden Verfasser betonen, dass das Studium der „pyrochemischen Lösungen“, d. h. der Lösungen, bei denen ein Körper in einem anderen — durch Hitze verflüssigten — gelöst ist, zu der

1) Engl. Patent Nr. 6654, vom 26. März 1896.

Überzeugung führt, dass die darin enthaltenen Körper, seien sie einfacher, oder zusammengesetzter chemischer Natur, einen gasähnlichen, d. h. sehr verdünnten Zustand angenommen haben. Das Mass der „Verdünnung“ (Rarifikation) kann nun auf dreierlei Weise erhöht werden: Erstens durch Erhöhung der Temperatur, zweitens durch die Wirkung chemischer Agentien und drittens mit Hilfe der Elektrizität. Natürlich kann man alle drei Hilfsmittel einzeln oder in Verbindung miteinander gebrauchen; so kann z. B. die Reduktion von Eisenoxyd, das in geschmolzenen Silikaten gelöst ist, entweder durch Erhöhung der Temperatur bis zum Dissociationspunkt oder, bei niederer Temperatur, mit Hilfe chemischer Reagentien, oder der Elektrizität bewirkt werden.

Nach diesen, etwas phantastischen Auseinandersetzungen erklären sie einmal als Hauptpunkt ihrer Erfindung, dass sie die Zersetzung oder Reduktion der metallischen Verbindungen dadurch bewirken, dass diese in den Zustand pyrochemischer Lösungen übergeführt werden, um sie dann der Einwirkung der Hitze, der chemischen oder elektrischen Energie zu unterwerfen; und sodann erklären sie diesen pyrochemischen Prozess als anwendbar auf alle Metalle und Legierungen.

Damit eine pyrochemische Lösung erzielt wird, muss darauf geachtet werden, dass Erz, Gangart und Ofenfutter derart beschaffen sind, dass eine flüssige Masse entsteht, die das Metall enthält.

Zur Unterstützung des Einflusses der Hitze, bezw. der chemischen Wirkung kann, wie gesagt, auch elektrische Energie herangezogen werden, doch ist ihre Rolle hierbei eine ganz andere als bei der Elektrolyse; sie wirkt hier auf Stoffe ein, die schon in einem Zustande der „Spannung“ sind, so dass es nur noch einer kleinen Hilfeleistung von ihrer Seite bedarf, um die Dissociation zu bewirken.

Man kann die elektrische Energie sowohl in dynamischer, wie in statischer Form anwenden. In der Praxis ist es vorteilhaft, Umformer zur Erzielung sehr hoher Spannung zu gebrauchen, und die Anoden mit der Schlacke, die Kathoden mit der Ofensohle (furnace bed) zu verbinden, die in diesem Falle aus einem Leiter, z. B. aus Graphit, hergestellt ist.

Der in dem Umformer erzeugte Strom wird so geregelt, dass von der einen Seite der Elektroden eine „elektrische“, von der anderen eine dunkle Entladung ausgeht. Zu diesem Zweck sind passende Widerstände in den Stromkreis geschaltet, welche der Entwicklung des weniger hoch gespannten Schliessungsstromes vorbeugen, sowie ein sehr schnell arbeitender Interruptor.

Das mag zur Kennzeichnung dieser neuen Erfindung genügen; einer weiteren Kritik bedarf es nicht. Von den Patentansprüchen kommen folgende für uns in Betracht. Es ist geschützt:

1. Ein neues Verfahren zur direkten Darstellung von Metallen und ihren Legierungen aus den Erzen, gekennzeichnet durch die Umwandlung der ganzen Charge in den geschmolzenen Zustand derart, dass die metallischen Verbindungen in der übrigen Masse „pyrochemisch“ gelöst sind, wie beschrieben.

5. Bei der Darstellung von Metallen aus ihren Erzen nach der in 1. erläuterten Methode der Gebrauch chemischer Reagentien in der Form pyrochemischer Lösungen zur Unterstützung der thermischen Energie, im wesentlichen wie beschrieben.

6. Zur Herstellung oder Bildung pyrochemischer Lösungen (siehe 5), die Einführung von Kohlenstoff in die Chargen (mit Bezug auf 1 bis 5), und zwar  $\frac{1}{5}$  oder  $\frac{1}{10}$  von der Menge, die zur Umwandlung des im Oxyd enthaltenen Sauerstoffes in Kohlensäure nötig ist, im wesentlichen wie beschrieben.

7. Die Verbindung des in 1. erörterten Verfahrens mit der Anwendung elektrischer Ströme zur Unterstützung der thermischen und chemischen Energie, wie beschrieben.

8. In dem erwähnten Verfahren der Gebrauch elektrischer Energie in Form dunkler Entladungen von sehr hoher Spannung, die durch Einschaltung passender Widerstände zum Zweck der Verzögerung oder Hemmung des Schliessungsstromes des Umformers hervorgebracht werden, oder auch vermittelt eines akustischen Interruptors, der Wechselströme von sehr hoher Spannung und äusserst hoher Frequenz erzeugt, wie beschrieben. —

Nur mit der Reduktion von Chrom befasst sich das D. R.-P.<sup>1)</sup> von Aschermann. In einem gasdicht verschliessbaren elektrischen Schmelzapparat aus Gussstahl, in den eine bewegliche, vollkommen abgedichtete Elektrode führt, befindet sich ein genau passender Graphittiegel zur Aufnahme des Schmelzgutes. Er wird mit Chromoxyd und Schwefelantimon im Verhältnis von 10:23 beschickt, oder auch, was allerdings weniger empfehlenswert ist, mit einer Mischung von Chromoxyd, Schwefel und reinem Antimon im Verhältnis von 10:10:23, und sodann wird, nachdem der Apparat luftdicht verschlossen ist, ein verhältnismässig schwacher Strom von 20 bis 25 Ampère hindurchgeleitet. Dieser genügt, um die Massen im

---

1) D. R.-P. Nr. 93744, vom 30. Juni 1896.

Tiegel zur Reaktion und zum Schmelzen zu bringen. Der Vorgang verläuft unter grosser Wärmeentwicklung. Beim Öffnen des Apparates findet man im oberen Teil als amorphem und zum geringen Bruchteil krystallinischen Niederschlag Antimonoxyd, Schwefelantimon und Spuren von Chromoxyd, dagegen im Tiegel eine geschmolzene Masse von deutlich krystallinischer Struktur, bestehend aus metallischem Chrom in Verbindung mit dem überschüssigen Antimon. Schwierig und kostspielig ist die Entfernung des Antimons durch wiederholtes Umschmelzen; weit einfacher und billiger ist es, die erhaltene Schmelze zu zerkleinern und sie über offenem Feuer zu erhitzen. Bei Weissglut verflüchtigt sich das Antimon, und metallisches Chrom bleibt zurück. Das Chrom selbst verdampft erst bei Temperaturen, die über  $2000^{\circ}$  liegen.

Bemerkenswert an diesem Verfahren ist, dass hier der elektrische Strom nur dazu zu dienen scheint, um die Reaktion in Gang zu setzen. Ein kleiner Teil der Masse wird mit Hilfe der durch den Strom erzeugten Wärme auf die Reaktionstemperatur gebracht, und die bei der Umsetzung selbst auftretende Wärme genügt, um durch weitere Übertragung die Reaktion bald in der ganzen Masse in Fluss zu bringen. Die Kosten für die elektrische Energie kommen also kaum in Betracht. Wenn sich auch die Befreiung des Chroms vom Antimon in solch einfacher Weise, wie es nach der Beschreibung den Anschein hat, bewerkstelligen lässt, dann muss dieses Verfahren als verhältnismässig einfach und brauchbar zur Herstellung grösserer Chrommengen bezeichnet werden.

Der Patentanspruch lautet: Gewinnung von metallischem Chrom aus Chromoxyd durch Schwefelantimon im elektrischen Ofen. —

In einem Zusatzpatent<sup>1)</sup> dehnt der Verfasser sein Verfahren auf andere Metalle und auf Metalllegierungen aus. Er macht dabei folgende Bemerkungen, die insbesondere für die Gewinnung reinen Chroms von Interesse sind und teilweise als Erläuterung zu dem im Hauptpatent angegebenen Verfahren angesehen werden können.

„Die Herstellung von Reinmetallen im elektrischen Schmelzofen aus ihren Oxyden bietet grosse Schwierigkeiten, wenn diese ein grosses Lösevermögen für Kohlenstoff haben. Man erhält dann

1) D. R.-P. Nr. 94405, vom 24. November 1896. Gültig in maximo bis 29. Juni 1911. Das von Aschermann genommene Engl. Patent Nr. 859, vom 12. Januar 1897, deckt sich inhaltlich mit den beiden angezogenen D. R.-P.

entweder ein Karbid oder doch ein stark mit Kohle verunreinigtes Metall. Es ist notwendig, ein dünnflüssiges Metall als Zuschlag zu nehmen, welches sich mit dem reduzierten in statu nascendi verbindet und so dasselbe daran hindert, Kohlenstoff aufzunehmen. Aber dies allein genügt nicht. Um ein von Kohlenstoff möglichst freies Metall zu erhalten, ist es ferner notwendig, dass die Reduktion rasch verläuft und dass sie durch möglichst schwache Ströme bewirkt wird. Ganz abgesehen vom Kostenpunkt ist dies ein wesentliches Erfordernis. Es ist bei längerer Einwirkung des Bogens oder bei Anwendung starker Ströme nicht möglich, das reduzierte Metall rein zu halten. Der Zuschlag verdampft, und an seine Stelle tritt sofort der Kohlenstoff. Schliesslich verdampft auch das gewonnene Metall selbst, und es bleibt nur noch Kohlenstoff, in Form von Graphit, zurück. Auf den Verlauf der Reduktion hat das zugeschlagene Metall keinen oder nur einen wenig merkbaren Einfluss, es dient lediglich als Schutzmittel gegen das Eindringen von Kohlenstoff. Nimmt man jedoch als Zuschlag ein Metallsulfid, so verläuft die Reaktion schnell und unter bedeutend geringerem Aufwand von elektrothermischer Kraft. Es ist also der Schwefel, welcher den Verlauf der Reduktion günstig beeinflusst.“

Als hervorragend wichtig wird die Darstellung von Metallverbindungen auf dem beschriebenen Wege bezeichnet. So wurde z. B. nach diesem Verfahren durch Zusammenschmelzen von 10 Teilen Schwefeleisen und 9 Teilen Chromoxyd Ferrochrom dargestellt; auch hierzu genügte verhältnismässig wenig elektrische Energie.

#### Patentanspruch:

Verfahren der Gewinnung von Metalllegierungen und von Reinmetallen durch elektrische Erhitzung eines Gemisches, bestehend aus dem Oxyde des einen und dem Sulfide eines anderen Metalles, oder bestehend aus dem Oxyde eines Metalles und dem Sulfide eines Nichtmetalles, oder bestehend aus dem Oxyde eines Nichtmetalles und dem Sulfide eines Metalles, unter Ausschluss des Verfahrens der Chromgewinnung nach Patent Nr. 93744. —

Mit vorstehender Zusammenstellung sind die Verfahren, welche die Herstellung von Chrom unter direkter Verwendung des elektrischen Stromes anstreben, erschöpft. Ich möchte jedoch dieses Kapitel nicht schliessen, ohne auch der Verfahren zu gedenken, welche dieses Metall, wenn ich so sagen darf, unter indirekter Benutzung des elektrischen Stromes erzeugen, indem sie sich zur Reduktion des Chroms aus seinen Verbindungen des Aluminiums, bzw. Mag-

nesiums und Calciumkarbids bedienen, die heutzutage wohl lediglich auf elektrischem Wege hergestellt werden. Da ausserdem diese Verfahren wichtig zu werden versprechen und zum Teil es schon sind, scheint mir die Erwähnung der einschlägigen, nicht allen leicht zugänglichen Patentlitteratur angebracht.

Zuerst ist der Vorschlag, Chrom auf die schon angedeutete Weise zu gewinnen, von J. Vautin gemacht worden. Sein Patent<sup>1)</sup> ist datiert vom 26. April 1894. Er betont die grosse Affinität des fein verteilten und metallischen Aluminiums zu Sauerstoff und Schwefel, die es bewirkt, dass durch seine Anwendung andere Metalle aus ihren Oxyden und Schwefelverbindungen, allenfalls auch aus Sulfaten, reduziert werden, indem zugleich die bei dieser Umsetzung entwickelte Hitze die Reduktion der streng flüssigen Metalle unterstützt (wie es etwas unklar heisst) und das reduzierte Metall meistens in einen kompakten geschmolzenen Zustand bringt. Das erhaltene Metall ist frei von Aluminium und natürlich auch von Kohlenstoff.

Zur Reduktion bedient man sich eines mit feuerbeständigem Material, wie Magnesia, ausgekleideten Gefässes, in das die zu reduzierende Verbindung, gemischt mit sehr fein verteiltem Aluminium, gebracht wird. Auf die sehr feine Verteilung des Aluminiums wird Nachdruck gelegt, da es von ihr abhängen soll, dass das reduzierte Metall keine Beimischung von Aluminium enthält. Die entstehende Schlacke kann unter Umständen durch Zusatz von Flussmitteln, wie Kryolith und Flusspat, leichter flüssig gemacht werden; auch Chlornatrium oder Chlorkalium können zugesetzt werden.

Als Reaktionsgleichung wird angegeben:  $Cr_2O_3 + Al_2 = Cr_2 + Al_2O_3$ , wodurch augenscheinlich auch die für die Praxis gültigen normalen Mischungsverhältnisse ausgedrückt werden, ohne dass dies besonders erwähnt wird. Ein Überschuss von Aluminium soll mitunter nichts schaden, da das Aluminium leicht verbrennt oder sich verflüchtigt und auf diese Weise nicht mit dem reduzierten Metall zusammentritt. Im allgemeinen ist jedoch ein Ueberschuss an Oxyd oder Sulfid empfehlenswert. Die Reaktion vollzieht sich, „sobald die Temperatur erreicht ist, bei der das Aluminium sich mit dem Sauerstoff oder Schwefel verbindet“.

Die Patentansprüche lauten:

1. Die Herstellung von Chrom, Eisen, Wolfram, Titan, Molybdän, Nickel, Kobalt, Uran, Vanadin und Beryllium durch Behandeln ihrer

1) Engl. Patent Nr. 8306, vom 26. April 1894.

Oxyde und Sulfide mit Aluminium in fein verteiltem oder gepulvertem Zustande bei hoher Temperatur, wie beschrieben.

2. In dem hier beschriebenen Reduktionsprozess der Metalle aus ihren Oxyden und Sulfiden der Gebrauch von metallischem Aluminium in fein verteiltem oder gepulvertem Zustande als Reduktionsmittel, wie beschrieben. —

Im wesentlichen denselben Inhalt hat das deutsche Patent<sup>1)</sup> von der Firma Th. Goldschmidt-Essen, nur beschränkt sich letzterer speziell auf die Herstellung von Chrom. Sie sagt, dass die Versuche, die Oxyde des Mangans mit Aluminium zu reduzieren, keinen praktischen Erfolg gehabt haben, weil die dabei entstehende Schlacke, Thonerde mit einer Beimischung von Manganoxiden, eine ausserordentliche Dünflüssigkeit und ein riesiges Lösungsvermögen für alle Tiegelmateriale hat. Bei Chrom liegen die Verhältnisse viel günstiger, weil die chromoxydhaltige Thonerdeschlacke nicht die Tiegeltwände angreift und sodann so strengflüssig ist, dass sie selbst durch erhebliche Fugen u. s. w. nicht hindurchläuft, „sondern gewissermassen durch Bildung einer erstarrten Schicht sich ihr Operationsgefäss selbst schafft“. „Das Verfahren wird derartig ausgeführt, dass Chromoxyd in geringem Überschusse mit der äquivalenten Menge von zerkleinertem Aluminium gemischt und dieses Gemenge in geeignetem Ofen, z. B. einem Flammofen, oder in Tiegeln bis zum Eintreten der Reaktion erhitzt wird, worauf sich ein Regulus von Metall und eine darüber liegende Schicht von geschmolzener Thonerde bildet.“

#### Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von geschmolzenem regulinischen Chrommetall, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung aus Aluminium mit Chromoxyd durch Erwärmung der gesamten Masse in einem Tiegel oder Ofen von aussen her bis zum Eintritte der Reaktion erhitzt wird, wobei sich ein Regulus von geschmolzenem Chrom und darüber eine Schicht geschmolzener, auch noch chromhaltiger Thonerde bildet. —

In beiden angeführten Patenten wird die Einleitung der Reaktion dadurch bewirkt, dass die ganze Reaktionsmasse von aussen her auf die Reaktionstemperatur gebracht wird. Da es sich hier jedoch um stark exotherme Reaktionen handelt, so genügt es offenbar, nur einen Teil der Masse, etwa durch eine Stichflamme oder durch einen elektrisch oder auf anderem Wege zum Glühen

---

1) D. R.-P. Nr. 112586, 20. Jan. 1895.



erhitzten Körper auf die Reaktionstemperatur zu bringen. Die bei der Umsetzung frei werdende Wärme wird dann genügen, um die Reaktion fortzupflanzen. Wie ich schon anführte, scheint bei dem Verfahren von Aschermann (S. 38) eine derartige Zündung vorzuliegen.

Dieser Gedanke ist nun wiederum von Goldschmidt und Vautin in zwei neuen Patentschriften verarbeitet worden.

Der erstere<sup>1)</sup> beginnt mit folgenden Sätzen: „Den Gegenstand des vorliegenden Patentes bildet ein Verfahren zur Herstellung vorzugsweise schwer schmelzbarer Metalle und ihrer Legierungen untereinander und mit Metalloiden. Diese Metalle, bezw. Metalloide werden einzeln oder mehrere gleichzeitig aus ihren sauerstoff-, bezw. schwefelhaltigen Verbindungen durch Einwirkung von Aluminium auch im Gemisch mit Magnesium auf feuerflüssigem Wege abgeschieden.“

Wie man sieht, wird das Verfahren jetzt nicht mehr auf das Chrom beschränkt, sondern verallgemeinert, und zu dem Aluminium gesellt sich das Magnesium als Reduktionsmittel. Weiterhin wird dann darauf aufmerksam gemacht, dass die Reaktion endotherm (muss natürlich exotherm heissen) ist, und es wird die neue Zündungsart vorgeschlagen. Bemerkenswert ist, dass das Erhitzen von aussen jetzt als überhaupt praktisch unausführbar bezeichnet wird. „Denn wollte man derartige Mischungen auf einmal der Entzündungstemperatur aussetzen, so würden sie zumeist mit explosiver Heftigkeit reagieren, und es hat sich auch als unmöglich erwiesen, auf diesem Wege eine fabrikatorische Herstellung von Metallen, bezw. von Legierungen derselben durchzuführen.“

Auf nähere Einzelheiten in der Ausführung braucht nicht eingegangen zu werden, sie sind deutlich aus dem Patentanspruch zu erschen. Erwähnt sei nur noch, dass man auch kontinuierlich arbeiten kann, indem man z. B. aus der am Boden des Reaktionsgefässes vorhandenen Öffnung das gebildete Metall absticht, die Schlacke an einer entsprechend höheren Stelle abfliessen lässt und den Prozess in dieser Weise durch Nachgabe neuer Reaktionsmasse weiterführt.

Wünscht man eine Legierung zu erhalten, so kann man entweder ein Gemisch der betreffenden Oxyde, bezw. Sulfide nehmen oder natürlich auch einen Teil in metallischer Form zusetzen; wünscht man die Legierung aluminiumhaltig, so nimmt man Aluminium im

---

1) D. R. - P. Nr. 96317, vom 13. März 1895.

Überschuss, während bei Anwendung eines Überschusses an Metallverbindungen aluminiumfreie Metalle entstehen.

Folgende Patentansprüche werden aufgestellt:

1. Verfahren zur Herstellung von Metallen oder Metalloiden oder Legierungen derselben miteinander durch Reduktion ihrer sauerstoff- bzw. schwefelhaltigen Verbindungen mittels Aluminium oder Aluminium und Magnesium, dadurch gekennzeichnet, dass nicht die gesamte Entzündungsmasse auf einmal, sondern nur ein Teil derselben zur Entzündung gebracht wird, wobei die endothermisch (muss heissen exothermisch) verlaufende Reaktion sich von dem Teil auf den gesamten Rest der Masse fortpflanzt, ohne Zuführung äusserer Wärme.

2. Eine Ausführungsform des in Anspruch 1 charakterisierten Verfahrens, darin bestehend, dass in einem Schmelzgefäss ein kleines Quantum des Reduktionsgemisches zur Entzündung gebracht und die Reaktion durch Nachgabe weiterer Quanten der Mischung, die eventuell in briquettiertem Zustande zugefügt werden, fortgeführt wird.

3. Eine Ausführungsform des in Anspruch 1 charakterisierten Verfahrens, dadurch gekennzeichnet, dass die gesamte in einem Schmelzgefäss befindliche Reaktionsmasse an einer Stelle zur Reaktion gebracht wird, wobei sich die Reaktion endothermisch (muss heissen exothermisch) von dieser Stelle aus weiter fortpflanzt.

4. Bei der in Anspruch 1 bis 3 charakterisierten Teilzündung das Einleitungsverfahren, darin bestehend, dass in Berührung mit der Hauptmasse eine nach dem gleichen Prinzip, d. h. aus Aluminium und einer Metallverbindung (sauerstoff-, bzw. schwefelhaltigen) zusammengesetzte, durch leichte Entzündbarkeit und hohe Reaktionstemperatur ausgezeichnete Mischung<sup>1)</sup> zur Reaktion gebracht wird und die Entzündung auf die Hauptmasse überträgt. —

Es sei schliesslich noch darauf aufmerksam gemacht, dass in der Patentbeschreibung die Herstellung von Mangan als Beispiel angegeben wird, während dieses Metall nach dem früheren Patent (siehe S. 41) nicht darstellbar sein sollte, offenbar infolge der kolossal hohen Temperatursteigerung bei dem alten Verfahren.

Das schon erwähnte zweite Patent<sup>2)</sup> von Vautin, das Mitte des Jahres 1896 zur Anmeldung gelangte, stimmt inhaltlich so sehr mit dem Goldschmidtschen überein, dass wir sofort zu den Patent-

---

1) In der Beschreibung ist als Beispiel eine Mischung von Baryumsuperoxyd und Aluminiumpulver angeführt.

2) Engl. Patent Nr. 16685, vom 28. Juli 1896.

ansprüchen übergehen können, die unter Fortlassung der unnötigen Wiederholungen folgendermassen lauten:

1 bis 8. Verfahren zur Erzeugung von Metallen oder Legierungen aus sauerstoff-, schwefel- oder chlorhaltigen Metallverbindungen, einzeln oder in Mischung miteinander, durch die reduzierende Wirkung des Aluminiums, darin bestehend, dass eine kleine Menge einer Mischung von Aluminium, bzw. Aluminium-Magnesium mit der Metallverbindung, eventuell in fein gepulvertem Zustande auf die Reaktionstemperatur erhitzt wird. Es pflanzt sich nun diese Temperatur und die Reaktion selbst successiv und selbstthätig auf die anliegenden Teile der Mischung fort und entzündet die ganze Masse, wie oben auseinandergesetzt.

9. Das beschriebene Verfahren zur Erzeugung von Metallen oder Legierungen aus sauerstoff-, schwefel- oder chlorhaltigen Metallverbindungen, einzeln oder in Mischung miteinander, dadurch charakterisiert, dass man einen kleinen Teil der Mischung, die aus der fein gepulverten Verbindung und dem fein gepulverten metallischen Aluminium, bzw. Aluminium-Magnesium bereitet ist, erhitzt, um die Reaktion in Gang zu bringen, und sodann die übrige oder Hauptmenge hinzugeibt, so dass infolge der Reaktionswärme des ersten Teils die Reaktion durch die ganze Masse selbstthätig sich verbreitet, wie oben auseinandergesetzt.

10. Das beschriebene Verfahren zur Erzeugung von Metallen oder Legierungen aus sauerstoff-, schwefel- oder chlorhaltigen Metallverbindungen, einzeln oder in Mischung miteinander, dadurch charakterisiert, dass man einen kleinen Teil der Mischung, die aus der fein gepulverten Verbindung und dem fein gepulverten metallischen Aluminium, bzw. Aluminium-Magnesium bereitet ist, mit einer kleinen Menge einer ähnlichen, aber reaktionsfähigeren Mischung bedeckt und letzere erhitzt, wodurch die Reaktion in Gang kommt, die sich dann auch auf die Hauptmasse überträgt, wie oben auseinandergesetzt. —

Schliesslich hat sich noch Döllner<sup>1)</sup> die Anwendung von Karbiden an Stelle von Aluminium oder Magnesium patentieren lassen. „Die Einzelheiten des Verfahrens, abgesehen von dem Ersatz des Aluminiums und Magnesiums durch die Karbide, bleiben genau dieselben, wie sie in den genannten Patentbeschreibungen Nr. 112586 und 96317) dargelegt sind.“ Die Reaktionstemperaturen sind etwas geringer; will man sie steigern, so kann man

1) D. R.-P. Nr. 113037, vom 10. Febr. 1897.

Aluminium, bzw. Magnesium zumischen, will man sie vermindern, so kann man einen als Ballast wirkenden Körper zusetzen, z. B. einen Überschuss der zu reduzierenden Metallverbindung oder ein Flussmittel, oder endlich, wenn man eine besondere Kohlung oder beispielsweise eine Einführung von Calcium in das darzustellende Metall bewirken will, einen Überschuss von Calciumkarbid.

Bei genügendem Überschuss von Oxyden, bzw. Sulfiden können die Metalle mehr oder weniger kohlefrei, vor allem aber frei von der Metallkomponente des Karbides sein. Völlig kohlefreie Metalle, bzw. Legierungen scheinen hiernach auf diesem Wege nicht darstellbar zu sein; auch dürfte die Gasentwicklung, veranlasst durch die Bildung von  $CO$ , nicht gerade angenehm sein.

#### Patentansprüche:

1. Eine Ausführungsart des Verfahrens nach Patent 96317 zur Darstellung von Metallen und Legierungen derselben untereinander oder mit Metalloiden aus einem Gemisch von sauerstoff- oder schwefelhaltigen Verbindungen dieser Metalle, bzw. Metalloide mit zerkleinerten Erd- oder Erdalkaliskarbiden, mit oder ohne Zumischung von Aluminium oder Magnesium, derart, dass die Mischung von einer Stelle aus entzündet und dadurch die der Erzeugung jener Metalle oder Legierungen zu Grunde liegende Reaktion eingeleitet wird.

2. Bei dem in Anspruch 1 beschriebenen Verfahren die Einleitung der Reaktion dadurch, dass zunächst eine analog der Hauptmischung aus Karbiden und Oxyden zusammengesetzte, der Hauptmischung gegenüber jedoch heftiger reagierende Zündmischung zur Reaktion gebracht und von dieser die Zündung auf die Hauptreaktionsmasse übertragen wird.

3. Eine Ausführungsform des in Anspruch 1 charakterisierten Verfahrens zur Gewinnung von Legierungen, dadurch gekennzeichnet, dass durch die Reaktion nicht die beiden (bzw. mehrere) Komponenten der Legierungen gleichzeitig aus ihren sauerstoff- oder schwefelhaltigen Verbindungen ausgeschieden werden, sondern die Komponenten zum Teil in Metallform der Reaktionsmischung beigelegt werden<sup>1)</sup>. —

---

1) Über ein zweites Reduktionsverfahren mittels Calciumkarbid, das von diesen wesentliche Verschiedenheiten aufweisen soll, liegen bisher nur völlig unzulängliche Notizen vor. Siehe Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 451, 1901.

Aus zwei Vorträgen, die Herr Dr. Hans Goldschmidt, im Jahre 1898<sup>1)</sup> und 1901<sup>2)</sup> veröffentlicht hat, sind noch einige Angaben über die Aluminothermie nachzutragen.

Es wird erwähnt, dass die Mischung von Aluminium mit dem zu reduzierenden Oxyd — Thermit genannt — im Prinzip nach äquivalenten Verhältnissen geschieht; doch wählt man im allgemeinen einen Überschuss von Oxyd, da es dadurch möglich ist, sämtliches Aluminium zu oxydieren, so dass trotz der grossen Legierungsfähigkeit des Aluminiums die Metalle aluminiumfrei erhalten werden.

„In Betracht kommen vor allem solche Metalle, deren Darstellung nach anderen Verfahren, selbst im elektrischen Ofen bisher nicht möglich war und die nun in reinem, auch kohlefreiem Zustande dem Hüttenmann besondere Vorteile bieten. Chrom und Mangan sind in erster Linie zu nennen. Die Darstellung dieser Metalle ist in den Grossbetrieb übergeführt, da der Bedarf einiger Werke sehr erheblich geworden ist.“

Der Hauptbedarf wird von Essen aus, von der Allgemeinen Thermit-Gesellschaft, gedeckt; ausserdem befasst sich in Frankreich die Société d'Electro-Chimie in St. Michael de Maurienne (Savoyen) als Lizenzträgerin seit 1899 mit der Darstellung der genannten Metalle, insbesondere des Chroms. Die Darstellung geschieht in grossen, tiegelartigen Gefässen, in denen einige Centner des Metalls in einer Operation abgeschieden werden; infolge der Schnelligkeit der Reaktion nimmt dies kaum eine halbe Stunde in Anspruch.

Oberhalb des Regulus findet sich das zugleich entstandene Aluminiumoxyd, das nun am passendsten wieder auf Metall verarbeitet wird. Letzteres findet, da es etwas chromhaltig ist, seine zweckmässigste Verwendung wieder zur Chromdarstellung, so dass wir hier einen vollständigen Kreisprozess von technischer Anwendungsfähigkeit haben.

Das Aluminiumoxyd kann auch als solches verwandt werden, da es ganz wasserfrei ist und somit vor dem natürlichen Schmirgel bedeutende Vorzüge für seine Verwendung als Schleifmaterial besitzt; denn dieses erreicht infolge seines, wenn auch geringen Wassergehaltes nicht die hohe Härte des auf feuerflüssigem Wege erhaltenen Korunds.

---

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 494, 1898.

2) Ergänztter Sonderabdruck aus „Stahl und Eisen“ 1901, Nr. 11.

Noch in anderer Hinsicht bietet die Schlacke Interesse. Sie zeigt kleine, rote, durchsichtige Krystalle, die sich zumeist in kleinen Hohlräumen befinden, und die als Rubine anzusehen sind. Handelswert besitzen sie infolge ihrer geringen Grösse nicht.

Was nun das reine kohlefreie Chrom anbelangt, zu dessen Darstellung natürlich auch reines Aluminium angewandt werden muss, so wird es besonders zur Stahlbereitung gebraucht. Es hat sich dabei wieder die alte Beobachtung bestätigt, dass nahezu reine Metalle andere Eigenschaften haben als die durch Zusätze verunreinigten, und dass durch die Reinheit auch die Eigenschaften ihrer Legierungen, und zwar in vorliegendem Falle günstig, beeinflusst werden.

Einige weitere Mitteilungen über das reine Chrom werden im Anschluss an die Chromlegierungen, also am Schlusse des nächsten Abschnittes, erfolgen.

---

## II. Gewinnung von Verbindungen des Chroms mit Metallen.

### a) Durch Elektrolyse aus wässriger Lösung.

Elektrolysiert man ohne besondere Vorsichtsmassregeln eine reine Lösung von Chromchlorid unter Verwendung von Quecksilber als negativer und Platin als positiver Elektrode, so nimmt nach J. Férée<sup>1)</sup> das Quecksilber nur Spuren von Chrom auf, und es entsteht ein braunschwarzes Pulver, dessen Formel nach Bunsen zwischen  $Cr_4O_5$  und  $Cr_5O_6$  liegt (siehe jedoch später unter Chromoxyden).

Um grosse Mengen Chromamalgam zu erhalten, muss man als Elektrolyten eine Lösung wählen, die 160 g krystallisiertes Chromchlorid, 100 g konzentrierte Salzsäure und 740 g Wasser enthält, und die Stromdichte ziemlich hoch steigern. Mit einem Strom von 22 Ampère und einer Quecksilberoberfläche von 8,05 qcm, also einer Stromdichte von 2,73 Ampère pro qcm, wurden in einer Stunde 1,5 kg festes Chromamalgam erzeugt. Zu schwache Stromdichte ist zu vermeiden, denn als einmal mit der Stromdichte 0,28 gearbeitet wurde, unterblieb die Bildung des Amalgams.

Das gebildete Amalgam wäscht man nach Abgiessen der Lösung schnell mit kaltem Wasser und drückt es, nachdem es mit

---

1) Compt. rend. 121, 822. 1895.

Filtrierpapier getrocknet ist, in einem Stück Gensleder zusammen. Das hindurchgepresste Quecksilber enthält nur noch Spuren von Chrom, kaum 0,03 Teile auf 100. Das zurückgebliebene Amalgam zeigt die Zusammensetzung  $Hg_3Cr$ .

Wird nun weiterhin dieses Amalgam während einiger Minuten (dans des doubles de pap. à f.) zwischen doppelt gelegtem Filtrierpapier einem Drucke von 200 kg pro qcm ausgesetzt, so verliert es noch mehr Quecksilber und es bleibt ein neues Amalgam von der Formel  $HgCr$  zurück.

Während das Amalgam  $Hg_3Cr$  weich, glänzend, an der Luft wenig veränderlich ist und beim Erhitzen das Quecksilber, ohne zu schmelzen, verliert und sich leicht oxydiert, ist das Amalgam  $HgCr$  zwar ebenso glänzend, aber härter und leichter veränderlich, und es bilden sich bald kleine Quecksilbertröpfchen an seiner Oberfläche. Beide Amalgame hinterlassen beim Erhitzen im Vakuum einen Rückstand von metallischem Chrom, der sehr bröcklig ist, aber die Form des ursprünglichen Körpers zeigt. Destilliert man im Vakuum bei Temperaturen unterhalb  $300^0$ , so liefert das eine (welches, ist nicht gesagt) der Amalgame metallisches Chrom, dessen Eigenschaften sehr verschieden sind von denen des Chroms, das Deville und Fremy erhalten haben. Dies Chrom ist nämlich in der Kälte pyrophorisch; es entzündet sich freiwillig an der Luft und absorbiert merkwürdigerweise Stickstoff und Sauerstoff gleichzeitig. Die dabei auftretende Wärme genügt, um die ganze Masse in lebhaftes Glühen zu bringen. Das von Moissan durch Destillation des Amalgams unterhalb  $350^0$  dargestellte Chrom entzündet sich an der Luft nur, wenn es mässig erwärmt wird.

Das pyrophorische Chrom ähnelt in seinem Verhalten dem auf gleichem Wege erhaltenen pyrophorischen Mangan; schon in der Kälte absorbiert es unter Erglühen Stickstoffdioxid, wobei Chromoxyd und Chromstickstoff entstehen. Beim Erhitzen in einer Stickstoffatmosphäre bildet sich ebenfalls unter Erglühen Chromstickstoff. Selbst schweflige Säure wird in der Kälte unter Erglühen absorbiert, und leichtes Erwärmen in einer Kohlenoxyd- oder Kohlensäure-Atmosphäre genügt, um das Chrom in lebhaftes Glühen zu versetzen.

Nach dem Erhitzen zeigt sich das pyrophorische Chrom weniger aktiv und ist dann an der Luft nahezu unveränderlich. —

Weitere Mitteilungen über Chromlegierungen sind schon auf Seite 5, 10, 14, 15, und 23 gemacht worden.

### b) Bei hohen Temperaturen.

Ausser den Verfahren, die bereits bei der Beschreibung der zur Darstellung von reinem Chrom dienenden Methoden erwähnt wurden (S. 28, 31 und folgende), giebt es noch einige, die lediglich zur Herstellung von Chromlegierungen empfohlen worden sind. Nach Borchers<sup>1)</sup> gehört hierzu auch dasjenige, das 1894 Moissan<sup>2)</sup> in einer Patentschrift bekannt gab.

Borchers sagt: „Der Grund, weshalb man Chrom und ähnliche Metalle, um sie kohlenstofffrei zu erhalten, nicht einfach nach einem bei der Aluminiumgewinnung analogen Verfahren herstellt, liegt in dem hohen Schmelzpunkt. Wo aber die Gegenwart von Aluminium nichts schadet, empfiehlt sich die Herstellung der leichter schmelzbaren Aluminiumlegierungen dieser Metalle nach dem Vorbilde der Aluminiumoxyd-Elektrolyse. Es ist ja ein bekannter Kunstgriff der Legiertechnik, ein Metall, das schwer schmelzbar oder in einem zweiten Metall, mit dem es legiert werden soll, nicht schnell genug löslich ist, in einem dritten Metalle, das ein besseres Lösungsmittel für ersteres bildet, zu lösen, um es dann in gelöster Form dem zweiten zuzuführen. Dieses Verfahren hat sich Moissan, bei seinem bekannten Glücke, auf alles Bekannte ein Patent zu erhalten, in Deutschland patentieren lassen (l. c.), um die schwer schmelzbaren Metalle und Metalloide, wie Molybdän, Wolfram, Uran, Zirkon, Vanadium, Kobalt, Nickel, Mangan, Chrom, Titan, Silicium und Bor in Eisen oder anderen Metallen zu lösen. Er führt diese Stoffe zuerst in Aluminium- oder Magnesiumlegierungen ein.

Zwar sagt er nicht, dass dies auf elektrolytischem Wege geschehen soll, thatsächlich geschieht dies doch aber und geschah es schon seit Jahren, wie Verfasser dieses aus seiner eigenen Praxis bestätigen kann, dass Metalle, welche sich elektrolytisch zwar nicht schwer abscheiden lassen, aber doch schwer zu schmelzen sind, um aus geschmolzenen Elektrolyten im flüssigen Zustande auszufallen, in leichter schmelzbaren Metallen aufgefangen werden, indem man letztere von vornherein als Kathoden benutzt, oder mit dem anderen Metalle gleichzeitig niederschlägt.“

Die Patentschrift schreibt vor, die besprochenen Aluminium- oder Magnesiumlegierungen in ein Eisenbad, bzw. ein anderes Metallbad einzuführen, wobei dann von letzterem die schwer

---

1) Jahrbuch der Elektrochemie 2, 183. 1895.

2) D. R.-P. Nr. 82624, vom 9. November 1894.



schmelzbaren Elemente, wie Chrom u. s. w., in flüssiger Form sofort aufgenommen werden. Die Fortschaffung des Aluminiums sei leicht; im allgemeinen könne das Aluminium durch das Oxyd des Metalles, mit dem man arbeite, beseitigt werden.

„Um z. B. Chromkupfer zu erhalten, fügt man zu geschmolzenem Kupfer eine bestimmte Menge Chromaluminium hinzu, je nach dem Gehalt an Chrom, den man zu haben wünscht. Das Bad wird gut durchgerührt, und wenn die Aluminiummenge zu gross ist und weggeschafft werden soll, so wird durch Hinzufügen einer kleinen Menge Kupferoxyd das überflüssige Aluminium verbrannt, und das Aluminium tritt in die Schlacke.“

In anderen Fällen kann das überschüssige Aluminium auch „durch den in der Lösung befindlichen gasförmigen Sauerstoff“ oder durch einen Luftstrom oxydiert werden.

Eine Legierung von Eisen mit Wolfram, Molybdän, Chrom im Martin-Siemens-Ofen oder im Bessemer-Ofen wird auf analoge Weise erhalten.

#### Patentanspruch.

Verfahren zur Darstellung von Legierungen, dadurch gekennzeichnet, dass die schwer schmelzbaren Elemente, Molybdän, Titan, Chrom u. s. w., in Metalle und Legierungen in Form von Legierungen mit Aluminium eingeführt werden. —

Ein Verfahren zur fabrikmässigen Herstellung von Legierungen des Eisens mit Chrom u. s. w. auf elektrolytischem Wege unter Benutzung eines aus Ätzkalk bestehenden Flussmittels hat sich 1895 J. Heibling<sup>1)</sup> aus Grenoble patentieren lassen. Er bedient sich dabei eines schachtförmigen Ofens, dessen Inneres aus Kohleziegeln und dessen Äusseres aus feuerfesten Ziegeln hergestellt ist; auf der ebenfalls aus Kohleziegeln bestehenden beweglichen Schachtschle lies eine Gusseisenplatte. Über letzterer, die zusammen mit der Ofenauskleidung als negative Elektrode dient, befindet sich die positive Elektrode, in Gestalt eines Kohlestabes, von passenden Dimensionen.

Die Kohleziegel wurden in der Weise hergestellt, „dass man in geschlossenen, gusseisernen Formen ein entsprechendes Gemenge von pulverisiertem Koks oder Graphit und Teer zusammenbacken“ liess.

In den Ofen wurde ein Gemenge von gepulvertem Erz (Oxyd), Kohlenstoff und gepulvertem Ätzkalk gebracht, und zwar letztere beiden Bestandteile im Verhältnis von 3 Molekeln zu 1 Molekel. Wenn zugänglich, wurde diesem Gemenge auch das zur Bildung einer

1) D. R.-P. Nr. 86503, vom 12. Juli 1895.

Eisenlegierung von bestimmtem Gehalt nötige Gewicht eines Eisenoxydes mit der zur Reduktion nötigen Kohlenmenge hinzugefügt, wobei stets das Gewicht der gusseisernen Schachtsohle zu berücksichtigen war. Der ganzen Masse wurde schliesslich zur Bindung des etwa überschüssigen Siliciums eine entsprechende Menge von gepulvertem Flussspat zugesetzt.

Die Wirkung des elektrischen Stromes soll nun in folgendem bestehen: Das Erz und eventuell auch das Eisenoxyd wird reduziert, und es bildet sich eine Eisenlegierung, die Kohlenstoff löst. Letzterer vereinigt sich aber sofort mit dem aus dem Kalk unter Bildung von Kohlenoxyd erzeugten Calcium zu einer Kohlenstoffcalciumverbindung, die den Rest des Siliciums als Siliciumkohlenstoffverbindung gelöst enthält und mit letzterer die Schlacke bildet, unter der der flüssige Regulus sich befindet. Durch Neigen der beweglichen Kohlenstoffsohle nach einer Seite kann die Legierung abgezogen werden.

Die Siliciumverbindung dient als Schutz für die Calciumverbindung, die ohne Vorhandensein der ersteren der Einwirkung feuchter Luft viel leichter zugänglich ist. Ein Überschuss von Silicium ist zu vermeiden.

Der Verfasser verspricht sich insbesondere bei der Bearbeitung an Schwermetallen armer Erze Nutzen von seinem Verfahren.

Der Patentanspruch lautet: Darstellung von Legierungen des Eisens, insbesondere mit Mangan, Chrom, Aluminium, Nickel, im elektrischen Ofen aus den Erzen, gekennzeichnet durch die Verwendung von Kalk als Flussmittel. —

Im Gegensatz zu dem soeben besprochenen Verfahren, das mit reichlichen Kohlenmengen arbeitet und nach den von Moissan gemachten Erfahrungen (siehe S. 32) sicherlich kohlenstoffhaltige Legierungen liefert, legt La Société Neo-Métallurgie Marbeau, Chaplet & Co.<sup>1)</sup> Gewicht auf die Gewinnung möglichst kohlenstofffreier Legierungen. Zu diesem Zweck bedient sie sich eines „passenden elektrischen Ofens“, der augenscheinlich mit kohlenstofffreiem Material ausgefüllt sein soll und „durch horizontale Bogen in der Weise erhitzt wird, dass jede Berührung der Kohlenelektroden mit den zu behandelnden Metallen und Oxyden und demgemäss eine Karburierung der erhaltenen Produkte vermieden wird“.

Der Prozess spielt sich in folgenden Einzelheiten ab.

Eine passende Menge eines oder mehrerer leichter schmelzbarer Metalle, die zur Herstellung der Legierung gewünscht werden,

---

1) Engl. Patent Nr. 7847, vom 19. April 1895.

werden entweder direkt in metallischer Form oder als Oxyde mit der zur Reduktion nötigen Kohlenmenge in den Ofen gebracht, erhitzt und, eventuell nach Reduktion, geschmolzen. Zu dem so gebildeten Metallbade werden nach und nach die bereit gelegten Oxyde der zuzusetzenden Schwermetalle, gemischt mit der zu ihrer Reduktion nötigen Kohlenmenge, hinzugegeben.

Anstatt auf die angegebene Weise kann man auch noch anders verfahren: „Dieselben Legierungen kann man auch erhalten, indem man das oder die Oxyde der schwer schmelzbaren Metalle mit dem oder den Oxyden der leichter schmelzenden Metalle, die verwendet werden sollen, mischt, und zwar jedes der verschiedenen Oxyde in einer der gewünschten Legierung entsprechenden Menge und in dem richtigen Verhältnis.

Zu dieser Mischung der verschiedenen Oxyde fügt man die zur Reduktion nötige Menge Kohle und bringt einen passenden Teil in den Ofen. Unter der Einwirkung des elektrischen Bogens werden zuerst das, bezw. die Oxyde der leichter schmelzenden Metalle reduziert und geschmolzen und bilden den Anfang des metallischen Bades, durch das dann allmählich die Reduktion und Schmelzung der Oxyde bewirkt wird (die Einführung der Oxydmischung erfolgt unter Berücksichtigung der Leistungsfähigkeit des Ofens).“

Schliesslich kann man die strengflüssigen Metalle auch in Gestalt eines Metallpulvers, das vielleicht auf elektrolytischem Wege gewonnen ist, dem Metallbade der leichter schmelzenden Metalle zusetzen.

Der Gehalt der herzustellenden Legierungen kann im voraus genau berechnet werden, und das Verfahren soll insbesondere zur Herstellung von Legierungen mit hohem Gehalt an schwer schmelzbaren Metallen (70 bis 80 Prozent) gut geeignet sein, die dann als Zusatz für andere Metalle Verwendung finden.

Es ist wohl möglich, dass man nach diesem Verfahren kohlenstoffarme Legierungen erhält, sicherlich erhält man aber nicht kohlenstofffreie.

Die Patentansprüche lauten:

1. Die Herstellung vervollkommneter Legierungen, wie beschrieben, in einem passenden elektrischen Ofen, der durch horizontale Bogen erhitzt wird, zur Vermeidung einer Berührung der Kohleelektroden mit den zu bearbeitenden Oxyden und Metallen und zur Verhütung der dadurch bewirkten Karburierung des fertigen Produktes, wie erläutert.

2. Die hierin beschriebenen verbesserten Methoden zur Gewinnung vervollkommener Legierungen, wie in verschiedenen Fällen ausgeführt, und zwar Legierungen von einem oder mehreren strengflüssigen Metallen, wie Chrom, Wolfram, Molybdän u. s. w., mit einem oder mehreren leicht schmelzbaren Metallen, wie Nickel, Kobalt, Mangan, Eisen, Kupfer, Aluminium u. s. w., wobei die genannten Legierungen in einem geschmolzenen metallischen Zustande erhalten werden mit beliebigem Gehalt an jedem der einzelnen Bestandteile, aber hauptsächlich mit hohem Gehalt an schwer schmelzbaren Metallen. Derartige Legierungen sind leichter schmelzbar als die strengflüssigen Metalle selbst, wie erläutert.

3. Verschiedene Anwendungen der auf die soeben beschriebene Art hergestellten Legierungen; insbesondere kann man sie, nachdem sie geschmolzen sind, zur Einführung strengflüssiger Metalle in andere geschmolzene Metalle, bezw. Legierungen und vorzüglich in Eisen und Stahl benutzen, denen sie dann die den strengflüssigen Metallen inne wohnenden Eigenschaften mitteilen, wie erläutert. —

Einen völligen Ausschluss von Kohlenstoff und auch von anderen Verunreinigungen ermöglicht das Verfahren der Elektro-Metallurgical Company Limited in London<sup>1)</sup> zur Herstellung von Chromlegierungen. In der Beschreibung wird der Nutzen des Chromzusatzes erörtert, jedoch darauf hingewiesen, dass das Chrom in chemisch reinem Zustande, insbesondere kohlenstofffrei zu verwenden sei, weil sonst die Eigenschaften der Legierungen schädlich beeinflusst würden.

Weiter wird dann angegeben, dass chemisch reines Chrom elektrolytisch hergestellt wird und sein Zusatz alle Metalle und Legierungen verbessert; es macht sie härter und widerstandsfähiger gegen Stoss, Zug und Reibung, sowie gegen die korrosive Wirkung der Luft, der Feuchtigkeit, der Säuren, hoher Temperatur u. s. w.

Man erhält nun derartige Chromlegierungen, indem man das Chrom direkt in die schmelzenden Metalllegierungen einführt. Bisweilen ist es angebracht, ein oder mehrere Metalle hinzuzufügen, die, wohl infolge ihres grösseren Lösungsvermögens für Chrom, (siehe S. 49) die Herstellung der Legierung erleichtern, z. B. Zink, Mangan, Magnesium, Aluminium, Antimon, Wismut, Palladium u. s. w. Letzteres dürfte allerdings nur auf dem Papier Verwendung finden.

Um bei diesem Prozess die Oxydation des Chroms zu verhüten, soll dasselbe vorher auf elektrolytischem oder anderem Wege

1) D. R.-P. Nr. 89348, vom 16. Januar 1896. Engl. Patent Nr. 202, 1896, von Placet.

mit einer mehr oder weniger dicken Schicht eines Schutzmetalls, z. B. Kupfer, Nickel, Gold, Silber, Zink, Aluminium, Zinn, Platin bedeckt werden.

Das Chrom übt schon in ganz kleinen Mengen hinzugesetzt, günstige Wirkungen aus; so genügen schon einige Tausendstel, um die Edelmetalle, Gold, Silber, Kupfer, Nickel, Zinn, sowie Blei und Zink erheblich härter und zäher zu machen. Am besten hält man den Chromzusatz in einem Verhältnis von 0,5 bis 15 oder 20 : 100.

Die Metalllegierungen, die Chrom in grösserer Menge enthalten, sind so ausserordentlich hart, dass sie nur mit dem Schleifstein bearbeitet werden können. Die grossen Vorteile eines Chromzusatzes bestehen, zusammengefasst, in folgendem:

Ein Chromzusatz von 0,5 bis 20 : 100 bei Kupfer oder Kupferlegierungen, wie Bronze, Messing, Neusilber u. s. w. verbessert diese derart, dass ihre „Bruchfähigkeit“ der des Stahles ungefähr gleichkommt. Ein geringer Zusatz von Chrom zu den Münzmetallen macht dieselben bedeutend widerstandsfähiger gegen Druck und die notwendige Waschung. Schliesslich macht das Chrom alle Metalle, bezw. Legierungen erheblich widerstandsfähiger gegen hohe Temperaturen, was besonders bei der Herstellung von Herdplatten, Formen u. s. w. von Wert ist, auch widerstandsfähiger gegen Säuren, Alkalien und andere chemische Reagentien, was bei der Herstellung von chemischen Apparaten und Küchenutensilien zu beachten ist; es erhöht die Härte der Metalle, wodurch ihre Klangstärke, z. B. bei Glocken und Trompeten, grösser wird, es vermehrt den elektrischen Widerstand des Mangans, Manganeisens, Nickeleisens und anderer Metalle, die zur Herstellung von Drähten mit hohem elektrischem Widerstande dienen, und es vermehrt endlich bei Kupfer, Platin, Palladium, Mangan, Wolfram und Cadmium die antimagnetischen Eigenschaften dieser Metalle, ein Umstand, der bei der Konstruktion von Uhren u. s. w. ins Gewicht fällt.

Der Patentanspruch lautet:

Verfahren zur Herstellung von Legierungen von reinem Chrom, dadurch gekennzeichnet, dass das in das Metallbad einzuführende Chrom vorher auf elektrolytischem oder anderem Wege mit einer Schicht eines Metalles (Kupfer, Nickel, Aluminium, Gold, Silber u. s. w.), das eine Oxydation des Chroms im Augenblick der Einbringung in das Bad verhindert, überzogen ist. —

Eine Modifikation dieses Verfahrens ist von derselben Gesellschaft in einem Russ. Priv. vom 13. Sept. 1897 beschrieben, aus

dem die Chemiker-Zeitg.<sup>1)</sup> einen Auszug bringt. Danach wird die Oxydation des Chroms verhindert, indem dieses zuerst in eine zu seiner Bedeckung genügende Menge einer Kryolithboraxschmelze oder anderer hoch schmelzender Flussmittel gebracht und sodann das zu legierende Metall zugesetzt wird. So soll sich auf diese Weise Aluminium sofort mit Chrom legieren, während sonst sogar bei längerem Erwärmen mit geschmolzenem Aluminium ein Stück reinen Chroms nicht aufgelöst werden soll, weil es sich mit einer Oxydschicht überzogen hat.

Es ist merkwürdig, dass bei diesen hohen Temperaturen eine Reduktion der Oxydschicht durch das Aluminium nicht leicht erfolgen soll; beruht doch das ganze Verfahren von Vautin-Goldschmidt (siehe S. 40 und folgende) auf dieser Thatsache; allerdings sind hier die Temperaturen noch höher.

Man kann auch in der Weise verfahren, dass man zum geschmolzenen Metalle so viel Borax, Kryolith u. s. w. zusetzt, dass dieses letztere die geschmolzene Metallschicht überdeckt, und dann Stücke des harten Metalls, bezw. der Legierung in die Masse hineinwirft. Während des Passierens der Flussmittelschicht wird das Metall vor Oxydation geschützt und etwaige Oxydschichten werden vom Flussmittel gelöst. Die zum Schmelzen benutzten Tiegel müssen zum Ausschluss von Verunreinigungen mit Thonerde oder Chromoxyd ausgefüttert sein. —

Der Vollständigkeit halber sei schliesslich ein weiteres amerikanisches Patent<sup>2)</sup> derselben Gesellschaft, das ebenfalls die Herstellung von Chromeisenlegierungen behandelt, sowie ein D. R.-P. der Société Générale de Aciers Fins<sup>3)</sup> erwähnt.

Der erste Patentanspruch lautet:

Die beschriebenen Verbesserungen bei der Behandlung von Eisen und Stahl mit reinem Chrom oder ähnlichen Metallen, wie Molybdän oder Wolfram, zur Herstellung von Legierungen dieser Metalle, darin bestehend, dass durch Hinzufügen einer passenden Menge Aluminium die geschmolzene Eisen- oder Stahlmasse nahezu vollständig desoxydiert, die Desoxydation jedoch erst dadurch beendigt wird, dass von dem sodann eingeführten Chrommetall,

1) Chemiker-Zeitg. 1897, 1068.

2) Amerik. Patent Nr. 567757, Electro-Metallurgical Company Limited 8. Juli 1896; The Official Gazette of the U. S. Patent Office 76, 1642. 1896; nahe übereinstimmend mit dem D. R.-P. Nr. 90746 vom 14. Juni 1896.

3) D. R.-P. Nr. 120310 vom 6. April 1899.

bezw. einem ähnlichen Metall ein kleiner Teil oxydiert wird; der Rest legiert sich mit der Eisen- oder Stahlmasse. —

Der andere Patentanspruch hat nachstehende Fassung:

Verfahren zur Herstellung von Chromstahl, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Strahl flüssigen Martinstahls auf ein in der Giesspfanne befindliches Gemisch von Aluminiumpulver und Chromeisen fließen lässt. —

Die durch den ausfliessenden Strahl bewirkte Entzündung des Aluminiums entwickelt eine derartige Hitze, dass das umliegende Chromeisen schnell und vollkommen geschmolzen wird, so dass sich das Chrom sofort mit dem nachfliessenden Strahl auf das innigste verbinden kann und der gegossene Stahlblock, der sich ausserdem durch grosse Dichte und Blasenreinheit auszeichnet, einen durchaus gleichmässigen Chromgehalt aufweist.

Den Beschluss des Verfahrens zur Herstellung von Chromlegierungen bildet dasjenige von Héroult<sup>1)</sup>, das speziell die Gewinnung von reichem Chromeisen anstrebt. In dem angezogenen Referat wird angegeben, dass im elektrischen Ofen unter Hinzufügung einer zur Reduktion genügenden Kohlenmenge und 28 bis 30 Prozent Flussmittel (Kalk, Kaolin, Flussspat) ein Chromit erhitzt wird. Das gebildete Ferrochrom soll infolge der grösseren Flüchtigkeit des Eisens um so reicher an Chrom werden, je schneller die Operation geführt wird; das Flussmittel gestatte ihren Gang zu regulieren.

Mit vorstehendem Patent offenbar identisch ist das unter dem Namen Vielhomme gehende amerikanische Patent<sup>2)</sup>, dessen Patentanspruch mir zugänglich war. Er lautet:

Verfahren zur Herstellung von reichem Ferrochrom, darin bestehend, dass man Chromeisenstein in einem elektrischen Ofen bei Gegenwart eines passenden Flussmittels und einer Menge gepulverten Kokes bis zu einer Temperatur erhitzt, die zur Reduktion und Schmelzung des Erzes und zur Verflüchtigung der Hauptmenge des Eisens genügt. Das zurückbleibende Eisen bildet dann mit dem Chrom eine an Chrom reiche Ferrochromlegierung<sup>3)</sup>. —

1) Franz. Patent Nr. 284525 vom 30. Dez. 1898; Chemik.-Zeitg. 1899, 694.

2) Amerik. Patent Nr. 648119 vom 25. Juli 1899, The Official Gazette of the U. S. Patent Office 91, 717, 1900.

3) In dem Russ. Privileg 351 vom 30. Sept. 1897 (Refer. Chemiker-Zeitg. 1897, 1068) lässt sich B. Placet noch ein Verfahren zur Erzeugung von Chromeisen und -stahl schützen. Röhren oder Stäbe, auf denen Chrom elektrolytisch niedergeschlagen ist, werden entweder umgeschmolzen oder geschmiedet oder auf Draht gezogen oder auch cementiert; im letzteren Falle wird namentlich die Oberfläche sehr hart. Vergl. übrigens S. 11.

An dieser Stelle seien unter Verweisung auf S. 46 und die dort angegebene Litteratur, sowie unter Benutzung einer freundlichen, sehr dankenswerten Privatmitteilung von Dr. H. Goldschmidt einige allgemeine Bemerkungen über die Darstellung des Chroms und seiner Legierungen angeschlossen.

Soviel bekannt ist, wird das Chrom, bezw. seine Legierungen auf vier verschiedene Arten in der Technik hergestellt.

1. Als Ferrochrom im Hochofen, 2. als Ferrochrom im Tiegel, 3. als Ferrochrom im elektrischen Ofen, 4. als reines Chrom mittels Aluminiums.

Der Hochofenprozess liefert kein besonders chromreiches Produkt, sondern nur ein 30 bis 40prozentiges, und dürfte einen schwierigen Stand bekommen, da in neuerer Zeit hochprozentige Legierungen bevorzugt werden.

Verfahren 2 und 3 liefern chromreichere Legierungen mit einem Gehalt von 60 bis 63 Prozent Chrom und 8 bis 12 Prozent Kohlenstoff, bezogen auf den Chromgehalt. In Frankreich und Deutschland werden auf diese Weise grosse Mengen hergestellt. Das Verfahren der Abscheidung im Tiegel, in dem, wie man sagt, nur einige Kilogramm auf einmal abgeschieden werden können, ist nicht billig. Die Zusammensetzung der Chrommischung wird geheim gehalten.

Neuerdings ist dieses Verfahren durch den elektrischen Prozess ziemlich zurückgedrängt worden, so dass heutzutage die grössten Mengen Ferrochrom im elektrischen Ofen, und zwar vorzugsweise in Frankreich dargestellt werden. Besonders die früheren Calciumkarbid-Fabriken, welche ihre Fabrikation hatten aufgeben müssen, weil das Patent Bullier, nach dem sie arbeiteten, von den französischen Gerichten im Gegensatz zum Deutschen Reichsgericht als gültig anerkannt wurde, haben sich diesem neuen Fabrikationszweige mit Eifer zugewandt. Die Grundlage dieses Prozesses dürfte wohl die von Moissan (S. 32) angegebene sein.

Der Nachteil des Ferrochroms, besonders des im elektrischen Ofen abgeschiedenen, das vielleicht noch einige Prozente Chrom mehr enthält als das im Tiegel hergestellte, besteht in seinem grossen und ungleichmässigen Kohlenstoffgehalt, so dass es für zuverlässige Stahllegierungen, besonders wenn einige Prozente Chrom dem Stahl zugesetzt werden sollen, nicht immer zu verwenden ist.

Handelt es sich z. B. darum, den Gehalt an Chrom, das im Martinofen erst am Ende der Operation der fertigen Charge zugesetzt wird, im Verhältnis zur Kohle zu erhöhen, etwa eine



Charge herzustellen, die neben 2,5 Prozent Chrom nur 0,2 oder gar nur 0,15 Prozent Kohlenstoff enthalten soll, so kann man dies ohne Zuhilfenahme eines kohlefreien Chroms nicht bewirken, da bei Anwendung von Ferrochrom wenigstens 0,25 bis 0,30 Prozent Kohlenstoff zugeführt werden, der noch durch den in der Flusseisencharge vorhandenen Kohlenstoff auf mindestens 0,3 bis 0,35 Prozent heraufgedrückt werden würde. Auch im Tiegelguss, selbst da, wo es sich nur um geringen Chromzusatz von 1 bis 2 Prozent handelt und wo also ein besonders geringer Kohlenstoffgehalt nicht in Betracht kommt, wird kohlefreies Chrom bevorzugt.

Ferner bedient man sich des letzteren zur Herstellung von hochchromiertem Werkzeugstahl mit 6 bis 10 und noch mehr Prozent Chrom.

Erwähnenswert ist, dass der Zusatz auch in Form von Chromthermit (wie die Mischung von Chromoxyd und Aluminium genannt wird) erfolgen kann. Es geschieht das in der Weise, dass man auf das entsprechende Gemisch den hoch erhitzten Stahl aufließen lässt, welcher die Mischung sofort entzündet. Das Chrom löst sich im Metallbade auf, während die Schlacke obenauf schwimmt (siehe S. 56).

Aus den angegebenen Gründen wird, trotzdem das im elektrischen Ofen hergestellte Ferrochrom wesentlich billiger ist, vielfach das reine Chrom vorgezogen, das, wie gesagt, aus dem Chromthermit bereitet wird. Letzteres entzündet sich übrigens, wie nebenbei bemerkt sei, erst bei besonders hoher Temperatur und gibt gute Ausbeuten nur bei Anwendung grosser Mengen.

Der Verkaufspreis des 60 prozentigen Ferrochroms stellte sich nach der letzten Preisnotierung vom 1. bis 15. Dezember 1901 auf 145 Mk. pro 100 kg, dürfte in grösseren Bezügen aber erheblich niedriger sein und wohl noch weiter fallen. Er war vor kurzem, bevor das elektrische Verfahren einsetzte, viel höher.

Der Preis des (technisch) reinen Chroms beträgt etwa 80 Mk. pro 10 kg. Trotzdem wird das Produkt von vielen Firmen waggonweise bezogen.

Ausser Ferrochrom wird noch eine andere chromreiche Legierung hergestellt, die vielfache Anwendung findet: Das Chrommangan, mit 70 Prozent Mangan und 30 Prozent Chrom. Namentlich dient es zur Herstellung von Kupferlegierungen, von sogen. Chrommanganin. Das Chrom legiert sich nur schwer mit Kupfer direkt, es saigert vor allem leicht aus, so dass das auf aluminothermischem Wege hergestellte Chromkupfer mit 10 Prozent Chrom, das bei der Herstellung von chromiertem Kupfer Verwendung findet,

weniger gewählt wird, während das Chrommangan sich leicht, wie das reine Mangan selbst, mit dem Kupfer legiert und gerade neuerdings häufig in Anwendung gekommen ist.

Das Chrom scheint im Gegensatz zum Eisen beim Kupfer die Dehnung zu erhöhen. Ein Chromkupfer mit 10 Prozent Chrom hat noch fast völlig die Farbe des Kupfers, ist aber ganz bedeutend härter.

### III. Gewinnung von Verbindungen des Chroms mit Nichtmetallen.

#### a) Kohlenstoffverbindungen.

Schon bei der Beschreibung der zur Darstellung von metallischem Chrom dienenden Methoden ist öfters erwähnt worden, dass das Chrom vielfach kohlenstoffhaltig ist. Wir wollen jetzt noch einige Angaben über die Gewinnung wohl charakterisierter Verbindungen von Chrom mit Kohlenstoff nachtragen, die sich in einer schon erwähnten Arbeit Moissans<sup>1)</sup> (siehe S. 31 und folgende) vorfinden.

Erhitzt man in einem elektrischen Ofen 10 bis 15 Minuten lang in einem Tiegel metallisches Chrom mit einem grossen Überschuss von Kohle unter Anwendung von 350 Ampère und 70 Volt, so erhält man einen lockeren Bodensatz, der mit Krystallen eines Chromkarbids von der Formel  $C_2Cr_3$  (nach zwei Analysen) angefüllt ist. Das Karbid erscheint in Lamellen von sehr hohem, etwas fettigem Glanze und wird weder von konzentrierter Salzsäure, noch von rauchender oder wasserhaltiger Salpetersäure oder Königswasser, und nur langsam von verdünnter Chlorwasserstoffsäure angegriffen. Schmelzendes Ätzkali wirkt nur wenig ein, dagegen zerstört es schmelzender Salpeter mit Leichtigkeit. Seine Dichte ist 5,62. Wasser wird auch in der Wärme nicht zersetzt.

Die Entstehung eines anderen Karbides konnte bei zahlreichen Darstellungen von metallischem Chrom beobachtet werden. Es zeigte sich die Oberfläche der Metallstückchen mitunter mit braunroten Nadeln bedeckt, die oftmals eine Länge von 1 bis 2 cm erreichten und (nach drei Analysen) die Zusammensetzung  $CCr_4$  besaßen. Mitunter trat das Karbid auch in der Form glänzender Nadeln in den Höhlungen auf, welche sich mitten in den Chromschmelzen bildeten. Die Dichte ist 6,75.

---

1) Compt. rend. 119, 185. 1894.

Beide Verbindungen lösen bei weiterer Temperaturerhöhung reichlich Kohlenstoff auf, den sie dann in Form eines in kleinen, lebhaft spiegelnden Blättchen gut krystallisierten Graphits wieder abgeben.

Ein Doppelkarbid von Eisen und Chrom erhielt P. Williams<sup>1)</sup> durch 5 Minuten langes Erhitzen einer Mischung von 200 g kalciniertem, reinem Chromoxyd, 200 g Eisen und 70 g Petroleumkokes in einem Kohletiegel unter Anwendung von 900 Ampère und 45 Volt. Die gewonnene Metallmasse zeigte krystallinisches Aussehen und ähnte dem technischen Ferrochrom. Beim zwei- bis dreistündigen Behandeln mit Königswasser auf dem Wasserbade zerfiel sie allmählich, und es sonderten sich Krystalle ab die dann von neuem zur Entfernung der letzten Eisenspuren mit Königswasser behandelt wurden. Schliesslich konnten sie vermittelst Bromoform von der letzten Verunreinigung, einer kleinen Graphitmenge, getrennt werden.

Die Krystalle hatten metallisches Aussehen, etwa die Farbe von Nickel, und stellten Konglomerate von stark brechenden Nadeln dar; sie ritzten Glas, aber nicht Quarz, waren nicht magnetisch und ihre Dichte betrug 7,22 bei 19°. In einem Luft- oder Wasserdampfstrom oxydierten sie sich bei 500°. Gasförmige oder gelöste Säuren griffen sie allmählich an, dagegen waren Salpetersäure und Königswasser ohne merkliche Wirkung. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $3Fe_3C$ ,  $2Cr_3C_2$ . Es wird noch bemerkt, dass das überschüssige Eisenkarbid leicht die Analysenresultate verändert.

### b) Siliciumverbindungen.

Bei Gelegenheit der Beschreibung der Herstellung von äusserst harten Stoffen, die Chromstahl, den Rubin, ja den Diamant zu ritzen im stande sind, wie der Silicide und Boride von Titan, Kohlenstoff u. s. w., erwähnt F. Chaplet<sup>2)</sup>, dass sich auf dieselbe Weise auch die Silicide von Metallen, insbesondere von Zirkon, Chrom, Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Molybdän, Wolfram, Uran und Vanadin mit wechselndem Gehalt an Kohlenstoff und Stickstoff herstellen liessen. Wir müssen deswegen auf dieses Patent näher eingehen.

Zur Herstellung der Silicide des Titans z. B. wird folgendes Verfahren eingeschlagen: Man mischt etwa 82 Teile gepulverten Rutils mit 60 Teilen Sand und 48 Teilen Kohlepulver. Die trockene

1) Compt. rend. 127, 483. 1898.

2) Engl. Patent Nr. 15453, vom 14. August 1893.

Mischung presst man in einen Kohletiegel, stellt diesen in einen elektrischen Ofen mit beweglichen Elektroden, etwa à la Moissan, der sodann geschlossen und kürzere oder längere Zeit, je nach der Stärke des elektrischen Stromes, erhitzt wird.

Man erhält so eine graue, geschmolzene Masse mit glänzendem Bruch von grosser Härte und einer Dichte von etwa 4,8, die, je nach der Erhitzungsdauer, ausser Titan und Silicium etwa 20 bis 25 Prozent Kohlenstoff und wechselnde Mengen Stickstoff enthalten kann. Dieselbe Verbindung kann auch in krystallisiertem Zustande erhalten werden, wenn man ein Metall in geschmolzenem Zustande als Lösungsmittel benutzt und hinterher das Metall durch eine passende Säure entfernt.

Zur weiteren Charakterisierung des Verfahrens genügt die Anführung der ausführlichen Patentansprüche:

1. Die Anfertigung oder Erzeugung harter Stoffe, die im stande sind, Chromstahl zu ritzen und Rubin oder Diamant zu ritzen oder zu schneiden, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Mischung der erforderlichen Materialien mit oder ohne Reduktionsmittel je nach Belieben, in einem Schmelztiegel der Hitze des elektrischen Bogens aussetzt, derart, dass man die gewünschte Substanz in reinem krystallisierten, in amorphem oder in geschmolzenem Zustande erhält, in letzterem Falle gelöst in einem passenden Metall als Lösungsmittel, aus dem sie auskrystallisieren und sodann nach Auflösen des Metalls in einer Säure in Form von harten Krystallen gewonnen werden kann.

Der Prozess kann ausgeführt werden: 1. durch einfache direkte Vereinigung der gemischten Materialien, 2. durch direkte Vereinigung der gemischten Materialien bei Gegenwart eines Metallüberschusses, der später mit Hilfe einer Säure wieder entfernt wird, 3. durch Herstellung des Stoffes aus dem Oxyde oder Salze eines seiner Bestandteile durch Reduktion und Auflösen in einem Metall, aus dem er dann später nach Entfernung des Metalls erhalten werden kann, im wesentlichen wie ausgeführt.

2. Die verschiedenen neuen harten Verbindungen, die durch den oben beschriebenen Prozess gewonnen werden, wie die Silicide und Boride von Titan, sowie andere Silicide und Boride, die Siliciokarbid und die Silicioboride des Titans, und die Silicide, Borosilicide und Siliciokarbid anderer Metalle und Metalloide, die Chromstahl zu ritzen und den Rubin und den Diamant zu ritzen oder zu schneiden vermögen und in Pulverform als Schleifmittel,

oder auf Papier, auch Tuch geklebt, zum Schleifen, Polieren oder Schaben geeignet sind. —

Genauere Angaben über die Art, wie man bei der Herstellung von Chromsiliciden zu verfahren hat, macht Moissan<sup>1)</sup>. Nachdem er zunächst kurz angedeutet, dass auch in einem Flammofen bei Temperaturen von über  $1200^{\circ}$  in einem Wasserstoffstrom Chrom und Silicium sich verbinden, wendet er sich zu den Versuchen im elektrischen Ofen.

Man bringt 100 Teile kohlenstofffreies Chrom mit 15 Teilen Silicium in einen Kohletiegel, lässt einen Strom von 900 Ampère und 50 Volt 9 Minuten lang wirken und erhält dann, eingebettet in dem überschüssigen Metall, ein Silicid mit krystallinischem Bruch.

Oder man erhitzt eine Mischung von 60 Teilen Kieselsäure, 200 Teilen Chromoxyd und 70 Teilen Zuckerkohle durch einen Strom von 950 Ampère und 70 Volt 10 Minuten lang und bekommt eine sehr gut geschmolzene, spröde und krystallinische Metallmasse. Einige im Innern befindliche Hohlräume sind mit Nadeln von Chromsilicid gefüllt. Diese Metallmasse wird grob gepulvert, mit konzentrierter kalter Flusssäure kurze Zeit behandelt, bis letztere lebhaft einwirkt; sodann mässigt man die Wirkung durch Hinzufügen von Wasser, um Temperaturerhöhung und Zerstörung des Silicides zu verhüten. Man wäscht abwechselnd mit Wasser und kalter Flusssäure, bis jede Einwirkung aufgehört hat; den Rückstand bilden schliesslich einzelne oder zusammenhängende kleine Prismen des Silicides, die oftmals durch geringe Mengen von Siliciumkarbid verunreinigt sind.

Die chemischen Eigenschaften des Chromsilicides erinnern an die des Eisensilicides, speziell gegenüber Säuren verhält es sich gleich: Durch Fluorwasserstoffsäure wird es namentlich in der Wärme angegriffen, durch Chlorwasserstoffsäure ebenfalls, wenn es fein gepulvert ist. Salpetersäure hat geringe Einwirkung, während Königswasser es unter Bildung von Kieselsäure zerstört. Die gasförmigen Wasserstoffsäuren greifen es erst bei Temperaturen an, die zwischen dunkler und heller Rotglut liegen. So verwandelt gasförmiger Chlorwasserstoff es bei  $700^{\circ}$  in Chlorverbindungen des Siliciums und des Chroms.

Chlor selbst wirkt bei Rotglut ein, wobei das Chromsilicid hell erglüht. Geschmolzenes Kaliumnitrat giebt schnell Chromat und Silikat, während Ätzkali nur langsam einwirkt.

1) Compt. rend. 121, 624. 1895.

Das Silicid ritzt den Quarz und selbst den Korund mit grösster Leichtigkeit; erwähnt sei, dass überhaupt die Mehrzahl der Silicide eine viel grössere Härte besitzen als die entsprechenden Karbide.

Behufs Ausführung der nicht leichten Analyse wurde das Silicid durch Schmelzen mit einer Mischung von zwei Teilen Kaliumkarbonat und acht Teilen Kaliumnitrat aufgeschlossen und nachher mit Chlorwasserstoffsäure behandelt. Die Trennung von der Kieselsäure, die durch zweimalige Behandlung auf dem Sandbad in unlöslichen Zustand übergeführt wurde, war mühsam. Die Gegenwart von Karbosiliciden komplizierte die Analyse. Es wurden Werte gefunden, die nahezu der Formel  $SiCr_2$  entsprachen.

				$SiCr_2$
Chrom	80,22	79,83	80,36	78,79
Silicium	19,60	21,08	19,92	21,21

Ein anderes, weniger hartes, aber gegenüber Säuren, ausgenommen die Fluorwasserstoffsäure, ebenfalls äusserst widerstandsfähiges, krystallisiertes Chromsilicid von der Zusammensetzung  $SiCr_3$  wurde von Zettel<sup>1)</sup> durch Erhitzen im Perrotschen Ofen und unter Benutzung der bei der Reduktion von Chromoxyd durch Aluminium auftretenden Wärmemenge dargestellt, indem er 140 g *Cu* und 140 g *Al* in einem feuerfesten Tiegel schmolz und nach und nach 200 g vorher geglühtes Chromoxyd eintrug. Die Mischung wurde kräftig gerührt und zum Schlusse noch etwas Aluminiumfeilicht hinzugegeben; das Silicium stammte aus dem Tiegel und aus einem in Benutzung genommenen Rührer gleichen Materials.

Bei Versuchen, dieses Silicid auch im elektrischen Ofen darzustellen, wurden Mischungen mehrerer Chromsilicide erhalten, die infolge ihres ähnlichen chemischen Verhaltens nicht voneinander getrennt werden konnten.

Moissan und Zettel hatten bei ihren Versuchen Chrom im Überschuss genommen und Verbindungen bekommen, die ebenfalls Chrom in grosser Menge enthielten. De Chalmot<sup>2)</sup> stellte unter ganz andern Verhältnissen seine Versuche an; er erhitzte Chromoxyd mit Holzkohle und überschüssiger Kieselsäure im elektrischen Lichtbogen und bekam lange Nadeln von grauer Farbe und starkem metallischen Glanz, die in freiem Silicium eingebettet waren und von ihm mechanisch nur schwer getrennt werden konnten. Kalte Salzsäure, auch Königswasser waren ohne Einwirkung, in Flusssäure lösten sie sich, welche Eigenschaft zur Trennung vom freien Silicium,

1) Compt. rend. 126, 833.

2) Amerik. Chem. Journ. 19, 69, 1897; Referat Chem. Centralbl. 1897, 358.

die zur Analyse notwendig war, benutzt wurde. Zwei Proben zeigten die der Formel  $Si_2Cr$  entsprechende Zusammensetzung, in der einen waren 13,84 Prozent, in der andern 4,71 Prozent freies Silicium gefunden worden; letztere hatte die Dichte von 4,393. Das Chromsilicid zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen auch in Gegenwart von viel freiem Silicium aus.

In einer späteren Veröffentlichung<sup>1)</sup> macht derselbe Autor Mitteilung von dem Verhalten des oben beschriebenen Chromsilicides gegenüber Schwefel. Unter 300° fand fast gar keine Reaktion statt, während bei höheren Temperaturen etwas Siliciumdisulfid, aber nicht freies Silicium (wie beim Kupfersilicid  $Cu_2Si$ ) nachgewiesen werden konnte. Die Affinität des Chroms zum Silicium ist somit unter diesen Umständen grösser als die des Kupfers.

### e) Phosphorverbindungen.

Th. Parker hatte die Beobachtung gemacht, dass, wenn man bei der Elektrolyse von Chloriden, Chromphosphid als Anode benutzte, diese von dem gebildeten Chlor, wenn überhaupt, nur ganz unwesentlich, angegriffen wurde, und liess sich 1892<sup>2)</sup> die Verwendung von Chromphosphid als Anode durch nachstehenden Patentanspruch schützen:

Eine Anode, in Zellen zur Elektrolyse chloridhaltiger Lösungen, aus Chromphosphid bestehend oder es enthaltend, im wesentlichen wie vorhin beschrieben. —

Über die Herstellung von Chromphosphid macht die Patentschrift einige nähere Angaben: Chromphosphat wird mit Kohlenstoff gemischt und, wenn nötig, nach Zusatz eines Flussmittels in irgend einem Ofen einer hohen Temperatur ausgesetzt, wobei sich Chromphosphid bildet. Oder man kann auch in einem elektrischen Ofen Chromphosphat oder Chromoxyd mit andern Phosphaten, wie Calcium oder Aluminiumphosphat, auf die nötige Temperatur bringen.

Das als Ausgangsmaterial verwandte Chromphosphat braucht keineswegs rein zu sein.

Falls bei sehr hohen Stromdichten die Chromphosphid-Anode etwas angegriffen wird, so kann das in Lösung gegangene Chrom ja leicht wieder entfernt werden.

Ein anderes Verfahren zur Herstellung von Chromphosphid hat S. Maronneau<sup>3)</sup> eingeschlagen. Er hatte gefunden, dass man

1) Amerik. Chem. Journ. **19**, 871, 1897; Referat Zeitschr. f. Elektrochem. **4**, 346 und Chem. Centralbl. 1898, 178.

2) Engl. Patent Nr. 6007 vom 28. März 1892.

3) Compt. rend. **130**, 656. 1900.

durch Reduktion von Kupferphosphat mit Kohle im elektrischen Ofen ein Kupferphosphid bekommen kann, das noch bei der Temperatur des siedenden Kupfers beständig ist. Dies brachte ihn auf den Gedanken, mit Hilfe von Kupferphosphid die Phosphide anderer Metalle und auch die des Chroms darzustellen. Er verwandte zu diesem Zwecke ein Kupferphosphid des Handels mit einem Gehalt von 90 Prozent  $Cu$  und 10 Prozent  $P$ . Von dieser Kupferverbindung nahm er 100 Teile und mischte sie mit 10 Teilen Chromfeilicht, das nach dem Moissanschen Verfahren gewonnen war. Nach 4 Minuten langem Erhitzen mit einem Strom von 900 Ampère und 45 Volts fand er eine ziemlich bröcklige Metallmasse von krystallinischer Struktur vor und konnte durch Behandeln mit konzentrierter Salpetersäure ein Chromphosphid von der Formel  $CrP$  isolieren. Es tritt in matten, grauen Krystallen auf, ist unlöslich in Säuren, mit Ausnahme einer Mischung von Salpetersäure und Fluorwasserstoffsäure, und hat bei  $15^0$  die Dichte 5,71.

#### d) Schwefelverbindungen.

Bei seinen Versuchen behufs Darstellung von Schwefelverbindungen des Chroms bediente sich Mourlot<sup>1)</sup> auch des elektrischen Ofens. Er erhitze zuerst etwa 100 g metallisches Chrom 6 bis 8 Stunden lang in einem mit Kokes geheizten Flammofen, indem er trocknen Schwefelwasserstoff darüber leitete. Die so erhaltene Metallmasse zeigte krystallinischen Bruch, liess sich leicht zu einem schwarzen Pulver zerkleinern und wurde dem Aussehen nach als Proto-sulfür  $CrS$  angesprochen. Erhitze man sie 3 bis 4 Minuten lang im elektrischen Ofen mit 900 Ampère und 50 Volt, so verflüssigte sie sich völlig und gab nach dem Abkühlen einen Regulus von hübsch krystallinischem Bruch und mit Höhlungen, die mit prismatischen Nadeln erfüllt waren. Längeres Erhitzen führte in Berührung mit Kohle Zersetzung herbei. Dieses krystallisierte Sulfid hatte eine Dichte von 4,08 und ritze ziemlich leicht den Quarz. Fluor griff es bei beginnender Rotglut heftig an, Chlor bei  $340^0$  unter Bildung von Chromchlorid und Schwefelchlorür. Brom reagierte erst bei höherer Temperatur, Jod gar nicht.

Sauerstoff wirkte heftig bei dunkler Rotglut ein unter Bildung von Chromoxyd und schwefeliger Säure — sicherlich doch auch von  $SO_3$ ! Auch gasförmiger Chlor- und Fluorwasserstoff wirkten ein, letzterer schon bei niedriger Temperatur. Schwefelsäure reagierte

1) Compt. rend. 121, 943. 1895.



nur in der Wärme, es entstand Schwefel, schwefelige Säure und Chromsulfat. Salpetersäure und Königswasser zerstörten das Chromsulfid schon bei gewöhnlicher Temperatur. Bei der Einwirkung von Wasserdampf in heller Rotglut entwickelte sich Schwefelwasserstoff, und nicht krystallisiertes Chromoxyd blieb zurück. Durch energische Oxydationsmittel, auch durch schmelzendes Kali, wurde es leicht oxydiert. Reduktionsmittel wirkten nur schwierig ein, Wasserstoff noch nicht bei 1200°. Beim Erhitzen mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen wurden je nach Dauer mehr oder weniger schwefelhaltige Chrommetallschmelzen erhalten.

### e) Sauerstoffverbindungen.

#### i. Chromoxydulverbindungen.

Die Oxydulverbindungen des Chroms waren bis vor kurzem nicht leicht zugänglich und haben in der Technik, wenn überhaupt, jedenfalls keine irgendwie in Betracht kommende Rolle gespielt. Da sie sich durch ein grosses Reduktionsvermögen auszeichnen, so schien es immerhin wünschenswert, eine bequeme Herstellungsweise ausfindig zu machen, um auch gelegentlich bei technischen Prozessen auf sie zurückgreifen zu können.

Aus einem amerikanischen Patent von Villon, aus dem mir nur ein den Patentanspruch enthaltender Auszug vorliegt<sup>1)</sup>, ist zu ersehen, dass thatsächlich versucht worden ist, dieses Reduktionsvermögen praktisch zu verwerten. Da aber das Chrom zu kostbar ist, um es nach Ausnutzung seiner Reduktionskraft als für den vorliegenden Zweck unbrauchbares Oxydsalz bei Seite zu werfen, so wurde gleichzeitig angestrebt, mit Hilfe des elektrischen Stromes das Chrom als dauernden Wasserstoffüberträger auszubilden. Das bei dem Reduktionsprozesse gebildete Oxydsalz sollte einfach wieder kathodisch reduziert werden. Die hierfür in Betracht kommende Stelle des Patentanspruchs, der sich im übrigen auf die Herstellung von Äthylalkohol bezieht, lautet:

„Der hierin beschriebene Prozess für die Herstellung von Äthylalkohol, bestehend in der Zersetzung von Calciumkarbid durch Wasser, wobei sich Acetylen bildet, in der Behandlung des Acetylen mit einem Chromoammoniumsulfat-Doppelsalz, wobei Äthylen entsteht, in der Absorption des Äthylens... und schliesslich darin, dass man ununterbrochen oder in Zwischenräumen die Lösung des

---

<sup>1)</sup> Official Gazette of the U. S. Patent Office Vol. 84, S. 846, 1898. Amerik. Patent Nr. 608652 vom 11. März 1897.

Reduktionsmittels der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwirft.“ Nähere Angaben finde ich nicht vor.

Die Herstellung der Chromoxydulsalze in fester Form haben sich vor wenigen Jahren Boehringer & Söhne schützen lassen<sup>1)</sup>. Nach der Patentbeschreibung verfährt man dabei in folgender Weise: Der Anodenraum einer mit einem Diaphragma versehenen Zersetzungszelle wird mit 30 prozentiger Schwefelsäure beschickt. In den Kathodenraum giesst man eine Lösung von 500 Gewichtsteilen Chromsulfat in 500 Volumteilen Wasser und 250 Volumteilen konzentrierter Schwefelsäure. Unter Verwendung von Blei als Elektroden reduziert man mit hoher Stromdichte, zweckmässig mit 1000 bis 1500 Ampère pro qm = 0,10 bis 0,15 Ampère pro qcm.

Das Chromosulfat fällt als blaugrünes, feinkörniges Krystallpulver aus, welches durch Absaugen und Waschen mit Alkohol von der anhängenden Mutterlauge befreit werden kann. Es enthält etwa 1 Molekül Krystallwasser, verändert sich nicht an der Luft und scheint mit dem bekannten Salz  $CrSO_4 \cdot H_2O$ <sup>2)</sup>, das durch Behandeln von  $CrSO_4 \cdot 7H_2O$  mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen wird und sich (l. c.) „weniger an der Luft verändern“ soll, identisch zu sein.

In Wasser löst es sich langsam mit schwach blaugrüner Farbe.

Verwendet man an Stelle von Chromsulfat und Schwefelsäure, Chromchlorid und Salzsäure als Kathodenelektrolyt und arbeitet im übrigen wie vorhin angegeben, so erhält man Chromchlorür als grüne körnige Krystallmasse.

Der Patentanspruch lautet:

Verfahren zur Darstellung von Chromoxydulsalzen in fester Form aus Chromoxydsalzen durch Elektrolyse, darin bestehend, dass man konzentrierte saure Chromoxydsalzlösungen in dem Kathodenraum einer elektrolytischen Zelle dem elektrischen Strome aussetzt. —

Bei dem Versuch, Chromoxydulsulfat nach den Angaben der Patentbeschreibung herzustellen, erhielt Herr Dr. F. Glaser in meinem Laboratorium folgende Ergebnisse: Nachdem eine Kathodenlösung von 200 g  $Cr_2(SO_4)_3$  (berechnet auf wasserfreies Salz), 200 ccm Wasser und 100 ccm konzentrierter  $H_2SO_4$  bei einer Stromdichte von 0,10 bis 0,15 pro qcm einige Zeit elektrolysiert war, schied sich festes Oxydulsulfat in blaugrünen faserigen Krystallen ab. Diese wurden schnell abgesaugt und zur Entfernung der anhaftenden

1) D. R.-P. Nr. 115463 vom 5. Mai 1899.

2) Dammer, Anorgan. Chemie 3, 546.

Mutterlauge mit wenig  $H_2SO_4$  (1 : 1) und dann mit Alkohol gewaschen und zwischen Filtrierpapier getrocknet. Elektrolysierte man die in den Kathodenraum zurückgegebene Mutterlauge weiter, so fiel nur noch wenig neues Oxydsalz aus, obwohl noch reichlich Oxydsalz vorhanden war. Es war nämlich inzwischen durch das Fortwandern von  $SO_4$ -Ionen die Löslichkeit des Chromoxydsulfats grösser geworden; Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure behob den Übelstand. Bei dem weiteren Verlauf des Prozesses wurde von Zeit zu Zeit frisches Oxydsalz hinzugegeben.

Das Oxydsalz wurde niemals rein erhalten, sondern stets mit Oxydsalz gemischt, da es sich sehr leicht oxydierte und schon Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Wasserstoff allmählich zersetzte. Auch während des Filtrierens und Absaugens fand eine dauernde Oxydation statt, wobei sich die Temperatur ziemlich stark erhöhte. Infolgedessen liess die Ausbeute zu wünschen übrig.

Im Gegensatz zu den Angaben der Patentbeschreibung war das hier erhaltene Salz leicht oxydierbar. Der Wassergehalt wurde nicht untersucht. Übrigens ist auch in Dammer (l. c.) nur die Rede davon, dass das Salz sich weniger an der Luft verändern solle (als das Salz mit  $7H_2O$ ), nicht davon, dass es unveränderlich sei.

Für eine andauernde Elektrolyse ist zu beachten, dass, wie schon hervorgehoben, zeitweise der Kathodenflüssigkeit konzentrierte  $H_2SO_4$  zugesetzt, die Anodenflüssigkeit jedoch verdünnt, bezw. teilweise durch Wasser ersetzt werden muss, weil andernfalls die Leitfähigkeit einen sehr niedrigen Wert erreichen würde.

## 2. Chromoxydverbindungen.

### a) Durch Elektrolyse aus wässriger Lösung.

Bunsen giebt an, dass bei der Elektrolyse von Chromsalzlösungen unter gewissen Bedingungen nicht metallisches Chrom, sondern eine Chromoxydulverbindung an der Kathode entsteht (siehe S. 2). Neuerdings hat jedoch J. Férée<sup>1)</sup> nachgewiesen, dass hier ein Irrtum vorliegt. Das wesentliche Ergebnis seiner Versuche ist folgendes:

Das Bunsensche Oxyd bildet sich nicht bei Anwendung einer Quecksilberkathode in sauren Lösungen von Chromchlorid, welcher Stromdichte man sich auch immer bedienen mag. Bei schwacher

---

1) Bull. Soc. Chim. de Paris [3], 25, 620. 1901.

Stromdichte entwickelt sich nur Wasserstoff an der Kathode; auch bei einer Stromdichte von 0,025 Ampère pro qcm Quecksilberoberfläche entsteht kein Niederschlag.

Elektrolysiert man eine neutrale Lösung von Chromchlorid, so entsteht, selbst bei hoher Stromdichte kein Niederschlag von Chrom, so dass auch die früher angestellten Versuche, in neutraler Lösung Chromamalgam elektrolytisch darzustellen, erklärlicherweise ohne Erfolg bleiben mussten. Dagegen bildet sich im Elektrolyten ein schwarzes Pulver mit den von Bunsen seinem Oxyduloxyd zugeteilten Eigenschaften. Man kann es leicht durch Elektrolyse einer Lösung, die 160 g krystallisiertes Chromchlorid pro Liter enthält, und bei Verwendung einer Platinkathode in ziemlicher Menge erhalten.

Schon qualitativ konnte man feststellen, dass, entgegen der Meinung Bunsens, der Körper rein Chromoxydhydrat war: Man brachte eine gewisse Menge von ihm, die vorher längere Zeit über Schwefelsäure im Vakuum gelegen hatte, in eine an einem Ende geschlossene Röhre, machte letztere luftleer und schmolz sie dann zu. Erwärmte man darauf in einem Ölbad den untern Teil der Röhre, so beobachtete man, dass sich gegen 80° Wasserdampf entwickelte, der sich im kälteren Teile [kondensierte; gegen 400° erglühte plötzlich der schwarze Inhalt lebhaft und nahm eine grüne Farbe an. Das Vakuum war noch vorhanden, da beim Erhitzen der Röhre an einer Stelle auf Rotglut diese sich abplattete; es hatte also die Umwandlung ohne Aufnahme von Sauerstoff stattgefunden.

Aus dem Experiment kann man auch schliessen, dass keine Entwicklung von Sauerstoff bei der Umwandlung eingetreten war; doch wurde letztere Thatsache noch durch einen besonderen Versuch bewiesen.

Die Analyse des Körpers ergab die Zusammensetzung  $Cr_2 O_3 \cdot H_2 O$ , und der Umwandlungspunkt stellt demnach nur den Übergang der schwarzen Modifikation des Oxyds in die grüne dar.

Das braunschwarze Pulver bildete sich auch bei der Elektrolyse einer neutralen Chromalaunlösung. Es ist unlöslich in Säuren, wird aber leicht durch Salpetersäure und chlorsaures Kalium (Mischung von beiden?) angegriffen. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich in die grüne Modifikation. —

Bei der soeben geschilderten Darstellung von Chromoxyd hat der elektrische Strom weder eine oxydierende noch reduzierende Wirkung ausgeübt; er hat nur dadurch gewirkt, dass er an der

Kathode einen Überschuss von  $OH$ -Ionen, d. h. Alkali erzeugte, das dann mit dem gelösten Chromsalz reagierte und das unlösliche Oxyd bildete. Es ist somit erklärlich, dass die Elektrolyse einer sauren Lösung erfolglos blieb und auch das Material der Kathode ohne Einfluss war, wenigstens soweit die Beschreibung, nach der man sowohl Quecksilber- als auch Platinkathode verwenden kann, dies erkennen lässt.

Man kann natürlich Chromoxyd auch darstellen, indem man von einer Alkalichromatlösung ausgeht und sich der reduzierenden Wirkung des Stromes bedient; ist dies doch der Vorgang, der bei der freiwilligen Bethätigung von Chromsäureelementen eintritt, bei dessen Verlauf sogar noch elektrische Energie gewonnen werden kann. Die Erzielung guter Stromausbeuten bei einer etwaigen technischen Ausführung dieses Prozesses hängt jedoch von der Innehaltung gewisser Arbeitsbedingungen ab, die G. Street zum Gegenstand eines Patentes <sup>1)</sup> gemacht hat.

Elektrolysiert man z. B. eine Alkalichromatlösung in der Kälte mittelst Platinelektroden, so erhält man eine sehr mässige Ausbeute an Oxyd, die durch Erwärmung des Elektrolyten auf etwa  $75^{\circ}$  nur wenig gesteigert wird.

Ersetzt man jedoch die Platinkathode durch eine Quecksilberkathode und hält den Elektrolyten zwischen  $70$  und  $80^{\circ}$ , so bildet sich sofort Chromoxyd, das im Elektrolyten suspendiert bleibt. Man verfährt z. B. folgendermassen: Man elektrolysiert eine wässrige, zehn- (gewichts-) prozentige Chromatlösung unter Erwärmung auf  $70$  bis  $80^{\circ}$ , am zweckmässigsten ohne Anwendung eines Diaphragmas. Die Spannung beträgt  $4$  Volt bei einer Kathodenstromdichte von  $0,05$  Ampère pro qcm und einer Anodenstromdichte von  $4$  Ampère pro qcm.

Es wird angenommen, dass das entstehende Natriumamalgam die Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd bewirkt, zweifellos wird aber zum Teil auch primär die Chromsäure in Chromoxyd übergehen; die günstigere Wirkung des Quecksilbers gegenüber dem Platin dürfte auf der grossen Überspannung beruhen, die Wasserstoff bei der Ausscheidung an Quecksilberkathoden zeigt. Das ausgeschiedene Chromoxyd löst sich nicht mehr in der gebildeten Natronlauge bei der erhöhten Temperatur auf. Die rasch und gut verlaufende Reaktion wird noch gefördert durch die Bewegung des

1) D. R.-P. Nr. 109824, vom 11. Juni 1899.

Elektrolyten, die durch die Erwärmung, sowie die an den Elektroden aufsteigenden Gasblasen hervorgerufen wird.

Man kann quantitativ den Chromgehalt als Chromoxyd ausscheiden und erhält gleichzeitig sämtliches Natrium in Form von Natronlauge. An Stelle von Chromat kann man auch Bichromat nehmen. Geht man von Chromat aus, so kann man dem Bade in dem Masse, als sich Oxyd ausscheidet, Bichromat zuführen, das sich unter Verbrauch einer entsprechenden Alkalimenge zu Chromat umsetzt. Ihre Grenze findet diese Bichromatzufuhr nur in der Konzentration, bis zu der man die bei der Elektrolyse als wertvolles Nebenprodukt entstehende Alkalilauge anreichern will. Statt nur je mit einer Zelle zu arbeiten, kann man die Flüssigkeit durch eine Batterie von Zellen cirkulieren lassen.

Getrennt wird das Chromoxyd von der Lauge einfach durch Dekantieren.

Die Bemerkung, dass die Platinanode auch durch Quecksilber ersetzt werden könne, dürfte nicht ernst zu nehmen sein. Denn in diesem Falle bildet sich an letzterer, wie auch bemerkt wird, unlösliches Quecksilberchromat, das jedenfalls eine grosse Spannungserhöhung bewirken würde, wenn es sich auch, wie angegeben, durch blosse Stromumkehr in Quecksilber und Chromoxyd zerlegen liesse, was aber, wie wir gleich sehen werden, gar nicht der Fall ist.

#### Patentanspruch:

Verfahren zur elektrolytischen Darstellung von Chromoxyd aus Alkalichromaten, gekennzeichnet durch die Anwendung von Quecksilber als Kathodenmaterial. —

In einer Notiz<sup>1)</sup> erwähnt Strameo, dass er Streets Angaben bezüglich der besseren Wirkungsweise der Quecksilberelektrode geprüft und bestätigt gefunden habe, hingegen fände bei Gebrauch zweier Quecksilberelektroden eine Umwandlung von Quecksilberchromat in Quecksilber und Chromoxyd nicht statt, es entstände nur Quecksilber unter gleichzeitiger Bildung von Natriumchromat, und die Bildung des Chromoxyds begänne erst nach dem Verschwinden sämtlichen Quecksilberchromats.

Bemerkenswert ist weiterhin die Angabe, dass neben dem gewöhnlichen Produkt, dem Hexahydrat, auch das Tetrahydrat  $Cr_2O(OH)_4$ , das sogen. Guignetsche Grün, sich bilde, das in Säuren unlöslich und ein ausgezeichnetes, technisch verwerteter

1) L'Elettricità 20, 627. 1901.

Farbstoff ist; allerdings beträgt seine Menge, wenn man nach den Vorschriften von Street arbeitet, nur 1 bis 2 Prozent. Reichlicher entsteht es, wenn man die Lösung reich an Alkali und arm an Chromat hält.

Schliesslich wird auf die Möglichkeit hingewiesen, alle Chromsalze durch Hinzufügen der betreffenden Säure nach der angegebenen Methode zu erhalten. Elektrolysiert man z. B. eine mit Salpetersäure angesäuerte Natriumchromatlösung, so kann man das Chrom völlig in Chromnitrat umwandeln, neben dem in der Lösung nur noch Natriumnitrat vorhanden ist. Hierzu ist zu bemerken, dass diese „Möglichkeit“ thatsächlich wohl nicht eintritt, weil an der Anode ein grosser Teil des Oxyds wieder zu Chromsäure oxydiert werden wird. Nur solange man, wie Street, in alkalischer Lösung arbeitet und das Chromoxyd sich unlöslich ausscheidet, wird die Regeneration zu Chromat an der Anode praktisch zu vernachlässigen sein, falls man nicht etwa Diaphragmen zu Hilfe nimmt.

Auf die in diesem Artikel befindlichen theoretischen Phantasieen brauchen wir uns nicht weiter einzulassen.

Für vorstehendes Thema dürften noch einige Beobachtungen von Interesse sein, die Reese<sup>1)</sup> über die reduzierende Wirkung von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff auf Chromsäure gemacht hat. Er ordnete die beiden Platinelektroden übereinander an; die Kathode befand sich am Boden einer Bürette, die Anode an der Spitze, so dass der Wasserstoff die ganze Flüssigkeitsschicht passieren musste, der Sauerstoff aber direkt entweichen konnte. Bei Gebrauch von völlig reiner Chromsäure als Elektrolyten war trotz 24-stündiger Elektrolyse bei starker Wasserstoffentwicklung keine Spur von Reduktion zu bemerken; enthielt die Chromsäure aber nur ganz geringe Mengen von Sulfaten oder Schwefelsäure, so trat in kurzer Zeit Reduktion ein, aber bis zu einem bestimmten Grade, so in einem Falle bis 2,85 Prozent (auf die ganze Lösung bezogen). Eine derartige Erscheinung wurde beim Hinzufügen von Schwefelsäure, Kaliumsulfat und schwefelsaurem Chrom bemerkt.

Eine Lösung von reinem Kaliumbichromat verhielt sich genau wie die Lösung von reiner Chromsäure; eine Reduktion trat erst nach Zusatz von Schwefelsäure oder von Sulfaten ein.

Verfasser meint, dass die Thatsache, dass Chromsäure je nach ihrem Gehalt an Schwefelsäure oder Sulfaten bis zu einem wechselnden

---

1) Americ. Chem. Journ. 22, 162. 1899.

Grade reduziert wird, vielleicht dazu dienen kann, die anwesende Menge jener Substanzen oder die relative Stärke der Säuren (?) zu ermitteln.

Es hat fast den Anschein, als ob hier eine katalytische Beschleunigung vorliegt, und es dürfte ein näheres Studium dieser Erscheinungen, das in meinem Laboratorium in Angriff genommen werden soll, von Interesse sein. (Vergl. auch weiterhin die Angaben von Buff.)

#### b) Bei hohen Temperaturen.

Um sich über das Verhalten des Chromoxyds bei hohen Temperaturen zu unterrichten, hat Moissan<sup>1)</sup> gewöhnliches, reines, wasserfreies, gepulvertes Chromoxyd unter die Elektroden eines elektrischen Ofens gebracht und den Lichtbogen überspringen lassen. Die Kohlelektroden waren zuvor im Chlorstrom auf hohe Temperatur erhitzt und im Stickstoffstrom abgekühlt worden.

Bei Anwendung von 30 Ampère und 55 Volt erhielt er eine schwarze, glänzende, warzenförmige Masse, besät mit Partien von kleinen, dunklen Kryställchen, die nach Behandeln mit Kaliumnitrat und Niederschlagen mit Merkurinitrat einen durchschnittlichen Gehalt von 51,9 Prozent Chrom aufwiesen, sehr nahe entsprechend der Formel  $Cr_2 O_3$ .

Die Krystalle waren sehr hart und gaben auf Porzellan einen grünen Strich.

Das geschmolzene Chromoxyd verbindet sich sehr leicht mit Calciumoxyd, und Moissan hat mehrere dieser Doppeloxyde erhalten, indem er eine Mischung von „lebendem“ Kalk und Chromoxyd in verschiedenen Verhältnissen in einem Kalksteinofen mit Hilfe von 50 Volt und 1000 Ampère unter Verwendung möglichst reiner Kohlelektroden erhitzte. Neben dunkelgrünen, oft einige Millimeter langen Nadeln, die nicht weiter untersucht wurden, fanden sich nach Beendigung des Versuches in den Höhlungen des geschmolzenen Kuchens kleine, gelbe, lamellenartige, durchsichtige Krystalle, die von Wasser langsam zersetzt wurden. Die Analyse lieferte hierfür Zahlen, die sehr nahe der Formel  $Cr_2 O_3 \cdot 4 Ca O$  entsprachen. (Siehe auch S. 33.)

Erwähnenswert ist noch ein Versuch Moissans, bei dem er zu Aluminiumoxyd ein wenig Chromoxyd gab und die Mischung in einem Kohletiegel mit 50 Volt und 25 bis 30 Ampère schmolz. Hierbei sonderten sich von der Masse kleine rote Rubinkryställchen ab, die jedoch viel weniger schön als die von Fremy und Verneuil

1) Ann. Chim. Phys. [7], 4, 136. 1895.



hergestellten waren. Da aber der Versuch nur 10 bis 15 Minuten dauert, und anderseits das Aluminium bei diesen Temperaturen leicht flüchtig ist, so erscheint es wohl möglich, ohne viel Mühe hübsche Rubin-krystalle auf diesem Wege zu erhalten.

Im Anschluss an diese Arbeiten hat dann später Dufault<sup>1)</sup> eingehendere Versuche über die Darstellung von Chrom-Doppeloxyden gemacht.

Er benutzte zu seinen Arbeiten Moissans „Ofen aus kohlensaurem Kalk für Tiegel“, in dessen Höhlung die Mischung der reinen und wasserfreien Oxyde, die kurz vorher im Perrotschen Ofen calciniert war, gebracht wurde. Um die Einwirkung des Ofenmaterials, des Kalkes, zu verhindern, wurde der Boden der Höhle mit einer Schicht des mit dem Chromoxyd gemischten Oxydes bedeckt und darauf die Mischung geschüttet, die dann noch mit einem Wall aus jenem Oxyde umgeben wurde.

Bemerkt sei, dass nach den Untersuchungen von Le Chatelier<sup>2)</sup> etwa bei  $900^{\circ}$  das Chromoxyd sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in eine andere Modifikation verwandelt, die in Säuren unlöslich ist und bei  $440^{\circ}$  weder von Schwefel, noch von Schwefelwasserstoff, Chlor oder Sauerstoff angegriffen wird. Bei sämtlichen nachfolgenden Versuchen war diese Umwandlung des gewöhnlichen Chromoxyds eingetreten.

Zur Gewinnung eines Chrom-Magnesium-Doppeloxydes wurde die Mischung von 150 g  $Cr_2O_3$  und 40 g  $MgO$  in den Ofen gebracht und 10 Minuten lang mit 300 Ampère bei 45 Volt erhitzt. Nach dem Abkühlen fand man eine grünbraune, krystallinische, zum Teil geschmolzene Masse vor, die in der Wärme von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure langsam unter Chlorentwicklung angegriffen wurde, was auf das Vorhandensein von Chromat deutete, das auch leicht durch Behandeln der gestossenen Masse mit kochendem Wasser nachgewiesen werden konnte. Wurde diese Masse so lange mit Salpetersäure behandelt, bis sich nichts mehr löste, so stellte der krystallisierte Rückstand das bei den angewandten hohen Temperaturen beständige Doppeloxyd dar, das jedoch noch durch lamellenförmiges Chromoxyd verunreinigt war. Durch wiederholtes Zerreiben (lévigation) kann man es ziemlich leicht davon trennen. Dann verblieb ein dunkelgrünes, nahezu schwarzes krystallinisches Pulver, das sich unter dem Mikroskop als zusammengesetzt erwies aus kleinen

---

1) Ann. Chim. Phys. [7], 12, 257. 1897.

2) Bull. Soc. chim. [2], 47, 303.

octaedrischen Kryställchen, von denen die dünnsten schön grün durchscheinend und ohne Wirkung auf das polarisierte Licht waren. Ihre Dichte war 4,6 bei 20°, ihre Härte höher als die des Quarzes, ihr Pulver hellgrün; die Analysen stimmten gut auf die Formel  $Cr_2O_3 \cdot MgO$ .

Ein zweiter Versuch mit 50 Volt und 1000 Ampère lieferte eine braune, gänzlich geschmolzene, sehr harte Masse, die nur schwierig von Säuren angegriffen wurde; die von ihr sorgfältig getrennten Krystalle waren wiederum octaedrisch und zeigten die oben beschriebenen Eigenschaften.

Behufs Analyse wurde der fein gepulverte Körper im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet; dann wurden 200 bis 400 mg des Pulvers in einem Platintiegel mit etwa der zehnfachen Menge eines Gemisches, bestehend aus vier Teilen salpetersaurem und einem Teil kohlsaurem Kalium geschmolzen. Die Aufschliessung geschah in mehr oder weniger langer Zeit, je nach der Natur des Oxydes sehr regelmässig. Hielt man sie für beendet, so brachte man den Tiegel auf Rotglut und liess ihn dann erkalten. Durch Behandeln der Masse mit Wasser ging Chromat in Lösung, während das andere Oxyd, eventuell als Karbonat, zurückblieb.

Speziell beim Magnesiumchromit dauerte die Aufschliessung etwas lang, über eine halbe Stunde. Die Bestimmung des gelösten Chromates und des rückständigen Magnesiumoxyds geschah in gewöhnlicher Weise.

Das Magnesiumchromit zeigte charakteristische Reaktionen. Siedende Schwefelsäure löste gleichzeitig das Chrom und das Magnesium; ebenso Fluor- und Chlorwasserstoffsäure, wenn auch etwas langsamer, dagegen war kochende Salpetersäure ohne Wirkung gleich wie Chlor, Brom und Jod. Wie schon aus der Analyse zu ersehen, wirkten Oxydationsmittel nur langsam, selbst Sauerstoff bei Rotglut; dagegen bildete sich bei der Darstellung dieses Doppeloxydes im elektrischen Ofen stets eine beträchtliche Menge Magnesiumchromat.

Eine andere Verbindung als diese wurde im elektrischen Ofen trotz Variation der Strommengen nicht erhalten.

Zur Darstellung eines Chrom-Calcium-Doppeloxydes wurde eine Mischung von 115 g calciniertem Chromoxyd und 45 g ungelöschtem Kalk mit 700 Ampère und 50 Volt im elektrischen Ofen erhitzt. Das krystallinische Reaktionsprodukt zeigte neben den gelblichen Lamellen, die den von Moissan beschriebenen ähnelten (siehe vorher), mehrere Millimeter lange Nadeln von dunkler

Farbe in Gruppen von strahliger Natur. Mit 300 Ampère und 45 Volt erhielt man nur noch Nadeln, nicht mehr gelbliche Lamellen.

Um die Nadeln zu isolieren, wurden die im Ofen lose liegenden Krystallteile mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure behandelt. Es trat eine lebhafte Reaktion ein unter gleichzeitiger, charakteristischer Braun- und dann Grünfärbung der Flüssigkeit und Chlorentwicklung. Nach Aufhören der letzteren setzte man die Behandlung mit kochender Chlorwasserstoffsäure fort, bis sich nichts mehr löste. Schliesslich entfernte man durch wiederholtes Zerreiben (*lévigation*) das anhaftende krystallisierte Chromoxyd. Den Rückstand bildeten dann tief dunkelgrüne prismatische Nadeln mit metallischem Reflex, von denen die dünnen unter dem Mikroskop schön grün durchscheinend waren. Ihre Dichte war 4,8 bei 18°, ihre Härte nahezu 6, ihr Pulver hellgrün. Die Analysen ergaben Zahlen, die sehr nahe der Formel  $Cr_2O_3 \cdot CaO$  entsprachen.

Dieses Doppeloxyd ist gegen chemische Reagentien ziemlich widerstandsfähig; durch Fluor wird es in der Kälte nicht angegriffen, jedoch bei geringer Temperaturerhöhung unter lebhaftem Erglühen und Entwicklung eines dicken gelben Rauches. Bei der Einwirkung von Chlor in heller Rotglut entsteht langsam Chlorealcium, während das Chromoxyd nicht angegriffen zu werden scheint. Brom und Jod reagieren nicht. Der Oxydation ist das Calciumchromit leicht zugänglich; schon wenn es gepulvert auf noch nicht 100° an der Luft erwärmt wird, geht es zum Teil in Chromat über. Im Sauerstoff verbrennt es plötzlich bei der Temperatur, bei der Glas weich wird. Hingegen ist es gegen gelöste Fluor- und Chlorwasserstoffsäure und gegen konzentrierte Salpeter- und Schwefelsäure beständig. Wasserfreier Fluorwasserstoff giebt in der Rotglut Fluorealcium und amorphes Chromoxyd, eine ähnliche Reaktion unter Erglühen giebt Chlorwasserstoff.

Von den Oxydationsmitteln wirkt besonders lebhaft Kaliumchlorat ein.

Zusammenfassend kann man nach den früheren Untersuchungen von Moissan und nach diesen neuen sagen, dass sich bei Anwendung von 300 Ampère und 45 Volt das Chromit  $Cr_2O_3 \cdot CaO$  bildet; bei 700 Ampère und 50 Volt, also bei höherer Temperatur, erscheint noch eine zweite Verbindung  $Cr_2O_3 \cdot 4CaO$ , die bei 1000 Ampère und 50 Volt vorherrschend wird.

Strontiumchromit ist bei hohen Temperaturen nicht beständig, es scheint sich noch leichter als Calciumchromit zu oxydieren. Unterwirft man nämlich ein inniges Gemisch von Strontium- und

Chromoxyd der erhitzenden Wirkung eines Lichtbogens bei Verwendung von 50 Ampère und 50 Volt oder von 300 Ampère und 55 Volt, so erhält man eine grüne krystallinische Masse, die nur Chromat und krystallisiertes Chromoxyd zu enthalten scheint. Auch stärkere elektrische Ströme ändern daran nichts.

Erfolgreich waren hingegen die Versuche mit Baryumoxyd, wobei eine sehr chromreiche Doppelverbindung gewonnen wurde. Nach 10 Minuten langer Behandlung des aus gleichen Teilen der beiden Oxyde bestehenden Gemisches mit 300 Ampère und 50 Volt fand man im Ofen eine geschmolzene grüne Masse mit krystallinischem Bruch, die man wie früher mit Chlorwasserstoffsäure behandelte; auch hier trat lebhafte Reaktion, Braun- und Grünfärbung der Flüssigkeit sowie Chlorentwicklung ein. Nach genügend langer Behandlung löste sich nichts mehr, und es hinterblieb ein Krystallgemenge; schüttelte man das Flüssigkeitsbad, so setzten sich zuerst dunkle glänzende Doppeloxydkrystalle ab und darüber grüne Lamellen von krystallisiertem Chromoxyd; durch wiederholtes Zerreiben konnte man sie trennen.

Das Doppeloxyd bildete kleine schwarze glänzende Krystalle, die ein braunes Pulver mit grünlichem Ton gaben; unterm Mikroskop erwiesen sie sich als durchscheinend und hexagonal. Ihre Härte war etwas höher als die des Quarzes, ihre Dichte 5,4 bei 15°. Gegen Fluss-, Salz-, Salpeter-, Schwefelsäure waren sie beständig.

Chlor und Brom wirkten langsam bei heller Rotglut unter Bildung des betreffenden Baryumhalogenids ein, während Chromoxyd nicht angegriffen zu werden schien, Jod war unwirksam. Im Sauerstoff bildeten sie noch unterhalb Rotglut unter hellem Erglügen Baryumchromat; sie waren überhaupt ähnlich wie Calciumchromit leicht oxydabel. Wasser- und Schwefeldampf waren selbst bei heller Rotglut ohne Wirkung; wasserfreies Fluor- und Chlorwasserstoffgas wirkten bei Rotglut unter Bildung der betreffenden Baryumverbindungen sehr langsam ein.

Nach den Analysen zeigte die Verbindung eine Zusammensetzung, die sehr gut der Formel  $4 Cr_2 O_3 \cdot Ba O$  entsprach.

### 3. Chromsäureverbindungen.

#### a) Chromate von Schwermetallen.

Von Arthur B. Browne ist ein amerikanisches Patent<sup>1)</sup> auf die Herstellung von Bleichromat genommen worden, bei dem der elektrische Strom insofern eine Rolle spielt als er zur Herstellung des

1) Amerik. Patent Nr. 538998 vom 18. April 1894.

nötigen Alkalichromates gebraucht wird. Die Patentschrift selbst ist mir nicht zugänglich, doch dürfte die Anführung der Patentansprüche<sup>1)</sup> genügen.

#### Patentansprüche:

1. Die Methode zur Erzeugung von Bleichromat, darin bestehend, dass aus einer Lösung von Chromalaun Chromhydrat gefällt, dieses in überschüssigem Alkali gelöst, die stark alkalische Lösung mit einer Lösung gewöhnlichen Salzes vermischt, zur Erzeugung eines Gemisches von Kaliumchromat und -bichromat elektrolysiert und mit einer Lösung eines löslichen Bleisalzes, wie Nitrat, Acetat oder Chlorid zusammengebracht wird. Das gefällte Bleichromat wird mit Wasser gewaschen, abgesaugt und schliesslich getrocknet.

2. Die Methode zur Erzeugung von Bleichromat, darin bestehend, dass aus einer Lösung von Chromalaun Chromhydrat gefällt und nach Filtrieren und Auswaschen in überschüssigem Alkali gelöst, die stark alkalische Lösung mit einer Lösung gewöhnlichen Salzes vermischt, zur Erzeugung eines Gemisches von Kaliumchromat und -bichromat elektrolysiert und mit einer Lösung eines löslichen Bleisalzes, wie Nitrat, Acetat oder Chlorid, zusammengebracht wird. Das gefällte Bleichromat wird mit Wasser gewaschen, abgesaugt und schliesslich getrocknet.

3. Die Methode zur Erzeugung von Bleichromat, darin bestehend, dass durch Elektrolyse einer alkalischen Lösung von Chromhydrat ein Gemisch von Kaliumchromat und -bichromat hergestellt und diese Lösung mit einer Lösung eines löslichen Bleisalzes, wie Nitrat, Acetat oder Chlorid, zur Fällung von Chromblei gemischt wird. Letzteres wird filtriert, mit Wasser gewaschen, abgesaugt und schliesslich getrocknet. —

In zwei deutschen und einer englischen Patentschrift von C. Luckow, die sich mit der elektrolytischen Herstellung von schwer löslichen Salzen und Oxyden befassen, finden wir spezielle Angaben über die Darstellung von neutralem und basischem Bleichromat. Wir wollen die Patente chronologisch durchgehen und das für uns Interessante herausholen.

Im ersten Patent<sup>2)</sup> will Luckow „die Theorien elektrolytischer und hydrolytischer Dissociation“ bei der Darstellung von schwer löslichen Salzen, bezw. Oxyden aus löslichen Metallanoden praktisch verwerten; er benutzt deswegen nur Elektrolyte, welche, wie er sagt, als

---

1) Official Gazette of the U. S. Pat. Office 71, 871. 1895.

2) D. R.-P. Nr. 91707 vom 4. Dezember 1894.

elektrolytisch oder hydrolytisch, oder hydrolytisch und elektrolytisch dissociert zu betrachten sind. Die Maxima der Dissociationen seien zwar bei den verschiedenen Salzen verschieden, schwanken jedoch für vorliegende Erfindung von etwa 0,3 bis etwa 3 Prozent gelöster Salze (Salz stets wasserfrei gerechnet); meistens genüge schon die Anwendung von 1,5 Prozent gelöster Salze.

„Hierdurch werden bei bedeutend geringerem Stromverbrauch wesentlich günstigere Resultate erzielt, als dies mit den bis jetzt zu gleichen oder ähnlichen Zwecken vorgeschlagenen elektrolytischen Verfahren möglich war.“

Die neuen Theorien waren Luckow augenscheinlich damals noch wenig verständlich; die Maxima der Dissociationen liegen für die in Betracht kommenden Salze (Natriumchlorat, -karbonat u. s. w.) bei unendlicher Verdünnung, die Maxima der Leitfähigkeiten jedoch, die man in derartigen Fällen, wenn es irgend angeht, mit Rücksicht auf die Energieersparnis wählt, bei viel höheren Konzentrationen.

Weiterhin giebt Luckow an, dass die gewünschten Reaktionen wesentlich glatter verlaufen, wenn man Gemische von Salzen anwendet, und zwar sind meistens Mischungen von etwa 80 bis 99,5 des einen, und 20 bis 0,5 Gewichtsteilen eines andern „spezifischen Salzes“ zweckmässig. Zur Darstellung von Salzen nimmt man im allgemeinen etwa 80 Prozent der Mischung Salze solcher Säuren, welche mit dem Anodenmetall eine leicht lösliche Verbindung bilden würden, und etwa 20 Prozent solcher Säuren, welche mit dem Anodenmetall eine schwer lösliche Verbindung bilden würden.

In den meisten Fällen sind die Salze der Alkalien (Ammonium einbegriffen) und der alkalischen Erden gut zu verwenden.

Die Elektrolyte sollen „möglichst neutral, d. h. schwach sauer, schwach alkalisch oder neutral sein“, und ihre Zusammensetzung soll möglichst konstant erhalten werden; ebenso werden die in Lösung gehenden Anoden nach Verbrauch bis zu etwa 1,5 mm Stärke erneuert.

„Als Elektroden verwendet man bei 1 qm Oberfläche der Anode zweckmässig acht positive und neun negative Elektroden, welche in einer Grösse von 200 mm Höhe und 300 mm Breite in 15 mm Entfernung voneinander aufgehängt sind, und deren Aufhänge-Vorrichtungen mit je 4 qdm Oberfläche in den Elektrolyten eintauchen. Das Material der Anoden ist je nach dem zu erzeugenden Produkt verschieden, das Material der Kathoden ist zweckmässig das gleiche wie das der Anoden, kann aber auch davon verschieden

sein. Zweckmässig werden die Kathoden in Säckchen von dünnem Stoff eingehüllt.“

„Die Stromspannung sei bei Darstellung von Salzen: bei schwach sauren Elektrolyten etwa 1,3 bis 1,5 Volt, bei neutralen etwa 1,8 Volt, bei schwach basischen etwa 2 Volt.“

Als Stromdichte wird etwa 0,005 Ampère pro qcm empfohlen. Die Temperatur soll 50° nicht überschreiten.

Zur Vermeidung von Betriebs-Störungen wird man thunlichst reine Materialien verwenden. Für die Darstellung von Bleichromat werden folgende spezielle Vorschriften gegeben:

#### Neutrales Bleichromat.

Als Elektrolyt dient eine 1½ prozentige wässrige Lösung einer Mischung von 80 Gewichtsteilen Natriumchlorat mit 20 Gewichtsteilen Natriumchromat.

Die Anode besteht aus Weichblei, die Kathode aus Hartblei. Der Elektrolyt ist neutral. Die Stromspannung ist 1,8 Volt. Die Stromdichte ist 0,5 Ampère pro qdm. Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt neutral gehalten und vorsichtig Wasser und Chromsäure zugeführt.

#### Saures Bleichromat.

Als Elektrolyt dient die 1½ prozentige wässrige Lösung einer Mischung von 80 Gewichtsteilen Natriumchlorat mit 20 Gewichtsteilen Natriumbichromat.

Der Elektrolyt ist schwach sauer. Die Stromspannung ist 1,5 Volt. Die Stromdichte ist 0,5 Ampère pro qdm.

Während der Elektrolyse wird der Elektrolyt schwach sauer erhalten und vorsichtig Wasser und Chromsäure zugeführt.

Die in Betracht kommenden Patentansprüche lauten:

1. Verfahren zur Darstellung von Salzen und Oxyden, welche in Wasser oder verdünnten, neutralen oder schwach sauren oder schwach alkalischen Salzlösungen unlöslich oder schwer löslich sind, mittels Elektrolyse aus den verwendeten Metallanoden, gekennzeichnet durch die Verwendung von Elektrolyten, welche in den Zustand elektrolytischer oder hydrolytischer oder hydrolytischer und elektrolytischer Dissociation gebracht sind und nahe der Neutralitätsgrenze und durch Zuführung der bei der Elektrolyse ausscheidenden Agentien in der Zusammensetzung möglichst konstant gehalten werden, zu dem Zwecke, den Stromverbrauch sowie den Verlauf der Reaktionen günstig zu beeinflussen.

4. Das durch Anspruch 1 gekennzeichnete Verfahren, angewendet zur Herstellung von neutralem Bleichromat in der Weise, dass man die Lösung einer Mischung von Natriumchlorat mit Natriumbichromat zwischen Bleielektroden unter Zuführung von Wasser und Chromsäure, bei neutraler Reaktion bei einer Stromdichte von 0,5 Ampère pro qdm der Elektrolyse unterwirft.

5. Das durch Anspruch 1 gekennzeichnete Verfahren, angewendet zur Herstellung von saurem Bleichromat in der Weise, dass man die Lösung einer Mischung von Natriumchlorat und Natriumbichromat zwischen Bleielektroden unter Zuführung von Wasser und Chromsäure, bei schwach saurer Reaktion bei einer Stromdichte von 0,5 Ampère pro qdm der Elektrolyse unterwirft. —

In dem zweiten Patente<sup>1)</sup> wird vorliegendes Verfahren erweitert. „Bei dem bereits geschützten Verfahren werden als Ausgangsmaterialien Elektroden, speziell Anoden, aus massiven Metallen verwendet, und die herzustellenden unlöslichen oder schwer löslichen Verbindungen bleiben während des Betriebes nicht auf den Anoden, wo sie entstehen, haften, sondern sie rollen lawinenartig von der Oberfläche der letzteren in die Tiefe der Bäder, wo sie sich am Boden in Form äusserst feiner Pulver ansammeln; es soll also dort bezüglich der zu erhaltenden chemischen Verbindungen gerade das Gegenteil dessen erreicht werden, was die Technik der elektrischen Sammler bei der Herstellung ihrer Elektroden zu erzielen bestrebt ist. Bei dem erweiterten Verfahren dagegen werden Elektrodengerüste von metallischer Leitfähigkeit mit unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden oder Salzen oder Metallen oder Erzen in möglichst fein verteiltem, d. h. gepulvertem Zustande als Ausgangsmaterialien dergestalt beschickt, dass die unlöslichen oder schwer löslichen Endprodukte während des Betriebes auf, bzw. in den Elektrodengerüsten haften bleiben. Die Herstellung der Elektroden und der Betrieb sind demnach hier sinngemäss die gleichen wie bei Herstellung und Formation der Elektroden für elektrische Sammler, deren Rippen-, bzw. Gittergerüste mit Metallstaub, bzw. unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden oder Salzen als wirksamer (aktiver) Masse ausgeschmiert werden.“

Als Elektroden werden speziell Drahtgeflechte mit möglichst engen Maschen und dergl. empfohlen; inzwischen hat die Akkumulatorentechnik eine Reihe neuer praktischer Elektrodenformen erfunden,

1) D. R.-P. Nr. 105 143, vom 4. September 1895. (Vergl. auch das Zusatzpatent D. R.-P. Nr. 99 121, vom 13. Mai 1897. Anm. bei der Korrektur.)



die auch für den vorliegenden Fall brauchbar sein dürften. Um die Metallrippen, falls sie aus leicht veränderlichen Metallen bestehen sollten, nach Möglichkeit zu schützen, könne man sie z. B. mit feinstem Graphitstaub gut polieren (graphitieren) oder sie platinieren.

Nachdem die Teigmassen in die Gerippe eingeknetet oder eingeschmiert sind, werden letztere mit einem straff gespannten Sack aus Filtertuch oder dergl. umgeben.

Die Entfernung der Elektroden soll zweckmässig nur 20 mm betragen.

Was den Elektrolyten anbelangt, so soll ja nach Patent Nr. 91707 das eine Anion die Lösung der massiven Anoden fördern, also mit den Anodenmetallen leicht lösliche Salze bilden, das andere die Anodenmetalle in die gewünschte schwer lösliche Verbindung überführen; „selbstverständlich fällt den ersten Anionen auch die Aufgabe zu, das Festhalten der direkt auf den Anoden entstehenden unlöslichen oder schwer löslichen Verbindungen zu verhüten. Wann der eine und wann der andere Bestandteil vorwiegen muss, wird durch die Natur der zu gewinnenden Produkte bestimmt.“

Diese merkwürdige Erscheinung bedarf der Erläuterung. Wie kommt es, dass z. B. bei der Elektrolyse einer Mischung von Natriumchromat und -chlorat zwischen Blei-Elektroden sich ein feiner Niederschlag von chromsaurem Blei im Elektrolyten bildet und die Anode sich gut auflöst, während bei reiner Natriumchromatlösung die Lösungsfähigkeit der Anode bald leidet und letztere sich mit einem festhaftenden Niederschlag überzieht?

Vielleicht hängt diese Erscheinung mit der Vergrösserung der Löslichkeit zusammen, die chromsaures Blei in einer Lösung, die Natriumchlorat in reichlichem Überschuss enthält, sicherlich zeigen wird. Sie wird hervorgerufen durch die Bildung von nicht dissociertem chlorsaurem Blei. Diese vergrösserte Löslichkeit lässt wohl eine etwas grössere Übersättigung in Bezug auf chromsaures Blei zu und verhindert so die Bildung einer dichten, festhaftenden Schicht von Bleichromat unmittelbar auf der Anode.

Mit dieser Auffassung, die unter allem Vorbehalt gegeben sei, stimmt überein, dass die Stromdichte bei dem Prozess niedrig normiert ist; bei hoher Stromdichte ist die Bildung eines auf der Anode fest haftenden Niederschlages zu befürchten<sup>1)</sup>.

---

1) Eine eingehende Untersuchung, die inzwischen in meinem Laboratorium angestellt ist, hat eine andere Erklärung für obige Erscheinung geliefert. Die Publikation der Arbeit wird im Jahrgang 1902 der Zeitschr. f. Elektrochemie erfolgen. Ann. b. d. Korrektur.

Bei dem erweiterten Verfahren soll übrigens das leicht lösliche Verbindungen bildende Salz nicht so stark vorherrschen, es soll nur etwa bis zur Hälfte oder bis zu zwei Dritteln im Salzgemisch vertreten sein. Die Temperatur wird gewöhnlich nicht über 50° gehalten, ohne dass höhere Temperatur jedoch ausgeschlossen ist.

Die Stromdichte beträgt wie bei dem ursprünglichen Verfahren am besten etwa 0,005 Ampère pro qcm; die Badspannung ist aber höher und liegt zwischen 2 und 4 Volt.

Schliesslich seien noch einige Worte über die allgemeinen Arbeitsbedingungen u. s. w. gesagt, so weit sie nicht schon in der ersten Patentschrift besprochen sind.

Die während der Elektrolyse an der Bildung der gewünschten Produkte beteiligten und aus der Lösung ausscheidenden Bestandteile, wie Wasser, Chromsäure u. s. w., müssen in der Weise ersetzt werden, dass sich weder die Konzentration noch die Neutralität des Elektrolyten wesentlich ändert. Umgekehrt ist die Anreicherung von Verunreinigungen und schädlichen Bestandteilen zu vermeiden.

Einblasen von Luft oder Wasserdampf in feiner Verteilung, also gute Rührung, ohne den Elektrolyten in zu starke Wallung zu bringen, ist von grossem Nutzen. —

Basisches Bleichromat (und Blei) stellt man demgemäss etwa in folgender Weise dar.

„Als Elektrolyt dient die 1½ bis 2prozentige wässrige Lösung einer Salzmischung, welche zu je zwei Drittel aus Natriumchlorat und zu einem Drittel aus Natriumchromat besteht. Der Elektrolyt ist mit Natriumoxydhydrat schwach alkalisch gemacht. Die Anodengerüste bestehen aus platinisiertem Hartblei und die Kathodengerüste aus Weichblei oder Hartblei. Die Füllung der Anodengerüste besteht aus Bleistaub oder Bleiglätte, der Kathodengerüste aus Rotbleierz oder Phönizit. Sollte die Kathodenbeschickung während der Elektrolyse nicht die erforderlichen Mengen Chromsäure liefern (was zu erwarten ist), so wird letztere dem Elektrolyten zugeführt.“

Die Schwierigkeit bei diesem Verfahren wird voraussichtlich darin liegen, sämtlichen Bleistaub oder Bleiglätte in Chromat zu verwandeln; einzelne Teilchen werden allseitig von Chromat umgeben und vor weiterem Angriff geschützt werden. Mindestens wird zur Umwandlung der letzten Reste ein unverhältnismässig hoher Stromverbrauch nötig sein, wenn man nicht mit unreinem Material vorlieb nehmen soll. Sodann macht bei derartigen Prozessen häufig Schwierigkeiten die Erzielung einer gewissen Korngrösse, die für den technischen Gebrauch gefordert wird, da von ihr die Farbe-

nuaunce oder, wie beim Bleisuperoxyd, die Reaktionsfähigkeit abhängt; dieser Umstand ist auch für das Patent Nr. 91707 zu beachten.

#### Patentanspruch:

Die Übertragung des durch das Patent Nr. 91707 geschützten Verfahrens auf die Verarbeitung von fein verteilten Metallen und Erzen, von unlöslichen oder schwer löslichen Oxyden und Salzen an beiden Polen, dadurch gekennzeichnet, dass diese Ausgangsstoffe in metallisch leitende Elektrodengerüste eingefüllt oder eingestrichen und so unter Benutzung stark verdünnter Elektrolyte der Einwirkung des elektrischen Stromes gemäss Patent Nr. 91707 ausgesetzt werden. —

Das englische Patent<sup>1)</sup> stimmt inhaltlich mit den beiden deutschen Patenten überein. Über die Herstellung von Blei- und Kupferchromat sind jedoch noch einige speziellere Angaben gemacht.

Die Farbe des Bleichromats hängt von dem Bade ab; ein neutraler Elektrolyt, bestehend aus einer Lösung Alkalinitrat oder -acetat oder -chlorat mit Alkalichromat, bzw. Chromsäure, giebt mit Bleianoden ein prächtiges Chromgelb, das heller wird, wenn die Lösung anfängt sauer zu werden, und röter, wenn sie alkalisch wird. Schwach saure Lösungen geben daher ein feuriges Citrongelb und schwach alkalische ein prächtiges Chromorange, das bei steigender Alkalinität in Chromrot übergeht.

Bei der Herstellung des feurigen Chromgelbs muss man darauf achten, dass die Lösung an der Anode nicht zu sauer wird, weil diese sich sonst mit einer unlöslichen Schicht von Oxyd und Superoxyd überzieht; es empfiehlt sich, die nötigen Mengen an Chromsäure, bzw. Chromaten allmählich zuzusetzen.

Für die Erzeugung von Chromorange wählt man eine Mischung von Kaliumperchlorat und -chromat. Giebt man zu ihr noch etwas Alkali, so erhält man Chromrot.

Die Kosten zur Erzeugung von 100 kg chemisch reinem Chromgelb belaufen sich auf etwa 70 bis 80 und von 100 kg chemisch reinem Chromorange auf etwa 50 Shilling.

Kupferchromat wird, wenn man sich Kupferanoden bedient, auf ähnliche Weise gewonnen. Der Elektrolyt besteht aus einer Mischung von Alkalinitrat, -sulphat, -chlorid oder -chlorat mit Chromsäure, bzw. einem löslichen Chromat. Ist die Lösung neutral oder schwach sauer, so fällt ein braunrotes Chromat, ist sie schwach

---

1) Engl. Patent Nr. 14801, vom 6. August 1895.

alkalisch, ein grünes. Je saurer die Lösung, desto heller wird das Braunrot, bis schliesslich, bei zu viel Säure, das Kupfer überhaupt nicht mehr ausfällt. Mit zunehmender Alkalinität wird die grüne Farbe des Niederschlages tiefer, aber auch stumpfer.

Gut geeignet für die Erzeugung von rotem Kupferchromat ist die sehr verdünnte Lösung eines Gemisches von sechs Teilen Natriumchlorat und einem Teil Natrumbichromat, während zur Darstellung von grünem Chromat eine verdünnte Lösung von vier Teilen Natrium- oder Kaliumchlorid und einem Teil Natriumchromat, der vor Beginn der Elektrolyse ein wenig Alkali zugesetzt ist, empfohlen werden kann. Die im Laufe des Prozesses verbrauchte Chromsäure muss natürlich stets ergänzt werden.

Die Stromdichte soll derart geregelt werden, dass kein freier Sauerstoff an der Anode entweicht; bei zu hoher Stromdichte fällt auch das erzeugte Produkt nicht fein genug aus.

Die Mengen freien Alkalis und freier Säure sollen  $1\frac{1}{2}$  Volumprocente der Lösung nicht übersteigen, während die Salzkonzentration sich zwischen 0,3 und 3 (Gewichts-) Prozent halten soll. Auf diesen Umstand wird grosses Gewicht gelegt.

Eine grössere Verdünnung ist nicht ratsam wegen der zu gering werdenden Leitfähigkeit der Lösungen, eine geringere ebenfalls nicht, weil in derartigen Lösungen, besonders wenn sie zu viel Alkali oder Säure enthalten, die Anoden „mit schnell abnehmender Geschwindigkeit und mehr oberflächlich und ungleich“ oxydiert werden; auch leidet das Produkt und nimmt namentlich leicht eine krystallinische Form an. Nur wenn die Lösung innerhalb der oben angegebenen Grenzen zusammengesetzt ist, geht die Produktion eines rein amorphen und fein verteilten Pulvers vor sich.

#### Patentansprüche:

1. Der hierin beschriebene Prozess zur Erzeugung von unlöslichen oder praktisch unlöslichen Oxyden und Salzen aus sehr verdünnten neutralen oder schwach sauren oder alkalischen Lösungen, im wesentlichen wie auseinandergesetzt.

2. Bei der elektrolytischen Erzeugung von unlöslichen oder praktisch unlöslichen Oxyden und Salzen der gleichzeitige Gebrauch einer Anode, die aus dem betreffenden Metall besteht oder es enthält, und eines sehr verdünnten, neutralen oder schwach sauren oder alkalischen Elektrolyten, im wesentlichen wie beschrieben. —

Soweit meine Kenntnis reicht, sind bei den Versuchen, Chromfarben elektrolytisch in grossem Massstabe herzustellen, erheb-

liche technische Schwierigkeiten aufgetreten. Ob ihre Überwindung noch nicht gelungen ist oder ob sich das Verfahren schliesslich als unrentabel erwiesen hat — es ist mir nichts davon bekannt geworden, dass neuerdings elektrolytisch hergestellte Chromfarben in grösseren Mengen auf den Markt gekommen sind.

#### b) Chromate von Alkalimetallen und Chromsäure.

Schon im Jahre 1886 versuchte F. Fitz-Gerald das Problem zu lösen, Chromoxydverbindungen mit Hilfe des elektrischen Stromes in wohlfeilerer Weise als bisher zu Chromsäureverbindungen zu regenerieren. Vorzugsweise hatte er hierbei die nach der Erschöpfung der Chromsäureelemente in diesen befindlichen Chromoxydlösungen im Auge, indem er gleichzeitig wenigstens einen Teil von dem in diesen Lösungen vorhandenen Zinksulfat an der Kathode zu metallischem Zink verarbeiten wollte.

In der Patentschrift<sup>1)</sup> finden sich einige nähere Angaben.

Man elektrolysiert die zink- und chromsulfat- (oder auch chromchlorid-) haltige Flüssigkeit am besten unter Benutzung von Bleianoden, wenn auch andere wenig angreifbare Leiter, wie Platin und Kohle (?) nicht ausgeschlossen sind. Als Kathoden gebraucht man Blei, Zink oder dergl., die gewöhnlich in eine saure Zinksulfatlösung tauchen, oder auch in eine Lösung von Ammoniakalaun, in der das Zinkoxyd aufgelöst worden ist. Ein Diaphragma scheidet Kathoden- und Anodenlösung. Man elektrolysiert so lange, bis die dunkel gefärbte Anodenlösung hellrot geworden ist. Das an der Kathode ausgeschiedene metallische Zink kann geschmolzen und auf diese Weise von dem gleichzeitig auf der Kathode niedergeschlagenen Chromoxyd getrennt werden.

Die auf diesem Wege erhoffte Gewinnung von metallischem Zink dürfte mit erheblichen Schwierigkeiten und Kosten verknüpft gewesen sein.

Um den unbequemen Transport grosser Flüssigkeitsmengen zu vermeiden, lässt man die Lösungen der erschöpften Elemente in ein grosses Reservoir laufen, schlägt darin mit Kalk, gebrannter Magnesia oder dergl. Chrom- und Zinkoxyd nieder, lässt die überstehende Flüssigkeit ablaufen und bringt dann den festen Rückstand zu der Chromsäure-Regenerationsanlage. Dort werden die Oxyde entweder zusammen vermittelt einer verdünnten Mineralsäure gelöst oder zuerst mit Ammoniak oder der siedenden Lösung eines

---

1) Engl. Patent Nr. 5542, vom 21. April 1886.

fixen Alkalien behandelt, um das Zink in Lösung zu bringen, und dann zur Lösung des Chroms mit verdünnter Säure oder der kalten Lösung eines fixen Alkalien übergossen. Die Lösungen werden dann in der schon vorher beschriebenen Weise oxydiert, bezw. reduziert.

Die Patentansprüche lauten:

1. Der hierin beschriebene Prozess der elektrolytischen Regeneration oder Erzeugung von gelöster Chromsäure aus Chromsalz, das durch Reduktion dieser Säure entsteht, wenn sie zur Erzeugung von Sauerstoff, wie in galvanischen Elementen, oder von Chlor für Bleich- und andere Zwecke gebraucht wird.

2. Der hierin beschriebene Prozess der elektrolytischen Regeneration oder Erzeugung gelöster Chromsäure aus der durch die Erzeugung von Chlor oder Sauerstoff erschöpften oder reduzierten Lösung dieser Säure darin bestehend, dass die Lösung mit einer Chromoxyd (eventuell auch Zinkoxyd) fällenden Basis behandelt, das gefällte Chromoxyd wieder gelöst und durch Elektrolyse in Chromsäure verwandelt wird. —

Dass sich Alkalichromate direkt aus Chromeisenstein herstellen lassen, indem man diesen mit geschmolzenem Kali innig mischt und das Gemisch elektrolysiert, zeigt eine Notiz von E. F. Smith<sup>1)</sup> (siehe auch S. 32). Zwar hat er diesen Umstand nur zur analytischen Bestimmung des Chroms im Chromeisenstein benutzt; die Methode bietet aber weitergehendes praktisches Interesse und giebt Fingerzeige für eine etwa zu unternehmende Gewinnung von Chromaten mit Hilfe des elektrischen Stromes im Grossbetriebe.

Bei den ersten Versuchen wurde eine Stromstärke von 1 Ampère benutzt. Nach 15 Minuten war die Oxydation des Minerals scheinbar beendigt. Ein stärkerer Strom wirkte ungünstig: „Unter andern ergab sich, dass ein starker Strom hauptsächlich auf die im Erze enthaltenen Eisenoxide und das verwandte Kali einwirke, und dabei grössere oder kleinere Mengen der betreffenden Metalle abgeschieden werden. Der eben erwähnte Vorgang scheint nach teilweiser Zersetzung des Minerals einzutreten, so dass stets etwas Chromeisenstein unzersetzt zurückbleibt.“

Schliesslich wurden gute Resultate bei folgender Arbeitsweise erhalten.

30 bis 40 g kaustisches Kali wurden in einem Nickeltiegel von  $1\frac{7}{8}$  Zoll Höhe und 2 Zoll Weite zum Schmelzen gebracht und so

1) Berl. Ber. 24, 2182. 1891.

lange erhitzt, bis das überschüssige Wasser verdampft war. Sodann wurde der Tiegel auf einen schweren Kupferdrahtring gestellt, der mit der Anode einer Batterie in Verbindung stand, das fein zerriebene Mineral (0,1 bis 0,5 g) auf das flüssige Kali gebracht und als Kathode ein Platinstab hineingesteckt. Der Tiegel wurde während der Elektrolyse bedeckt gehalten und gelinde erwärmt. Vor Beendigung des Versuches empfahl es sich, den Strom zu wenden, weil sich auf der Kathode metallisches Eisen niederschlug, das Erzteilchen umhüllte und sie vor der Aufschliessung schützte. Durch Wenden des Stromes wurden letztere freigelegt und der Oxydation preisgegeben.

Mehr als 1 Ampère für die oben angegebene Erzmenge zu nehmen, ist, wie schon angedeutet, nicht zweckmässig; nach 30 bis 40 Minuten ist das Erz, selbst wenn es sehr widerstandsfähig ist, aufgeschlossen. Dass dies thatsächlich der Fall ist, erkennt man daran, dass der in Wasser unlösliche Rückstand des Tiegelinhaltes sich in warmer Salzsäure völlig auflöst. Sollte dies nicht der Fall sein, so war die Zersetzung unvollständig. Das Chromat kann in dem wässerigen alkalischen Filtrat nach einer der gewöhnlichen Methoden bestimmt werden.

Mit dem Problem der elektrolytischen Oxydation alkalischer Chromoxydlaugen befasst sich ein Aufsatz von C. Häussermann<sup>1)</sup>. Häussermann brachte eine Lösung von Chromoxyd in überschüssiger konzentrierter Natronlauge in eine den Anodenraum bildende poröse Thonzelle und stellte letztere in ein mit Wasser gefülltes, den Kathodenraum darstellendes Glasgefäss. Als Anode diente ein Platin-, als Kathode ein Eisenblech von je  $7 \times 12$  qcm wirksamer Oberfläche. Die Spannung ging schliesslich bei einer Stromstärke von 2 Ampère auf 5 Volt zurück. An der Anode bildete sich chromsaures Natrium und etwas Sauerstoff, an der Kathode Natronlauge und Wasserstoff. Der ohne äussere Wärmezufuhr ausgeführte Versuch wurde vor vollständiger Oxydierung des Chromits unterbrochen und ergab, dass durch je eine Ampèrestunde 0,563 g der ursprünglichen Natriumverbindung in die sauerstoffreichere Form übergeführt waren, was einer Stromausbeute von 42 Prozent entsprach.

Weiterhin wurde unter Beibehaltung derselben Versuchsanordnung die Herstellung von Bichromat aus neutralem Chromat versucht, indem der Anodenraum mit einer Lösung von 58 g  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  in 0,5 Liter Wasser beschickt wurde. Bei einer Strom-

1) Dinglers Polytechnisches Journal 288, 161. 1893.

stärke zwischen 2 und 3,5 Ampère ging die Spannung schliesslich auf 6 Volt hinunter; nach  $8\frac{1}{2}$  Stunden wurde der Versuch abgebrochen. An der Anode war Sauerstoffentwicklung und Ozongeruch, an der Kathode lebhafte Wasserstoffentwicklung bemerkbar; eine Erwärmung fand nicht statt. Die Flüssigkeit im Anodenraum nahm nach einiger Zeit eine rote, diejenige im Kathodenraum eine gelbliche Färbung an; letztere Erscheinung wird als „die Folge einer Diffusion oder Wanderung von neutralem Chromat hingestellt“. Um Missverständnissen vorzubeugen, sei bemerkt, dass das Chromation  $CrO_4$ , da es negativ elektrisch geladen ist, unter dem Einfluss des Stromes zur Anode wandert. Nur durch Flüssigkeitsströmungen kann eine geringe Menge Chromat in den Kathodenraum gelangen. Die Analyse ergab auch, dass nach Beendigung der Elektrolyse in der Kathodenflüssigkeit neben 14 g Natronlauge nur 0,4 g neutrales Chromat vorhanden waren; die Anodenflüssigkeit lieferte nach dem Konzentrieren eine Krystallisation von über 40 g  $Na_2 Cr_2 O_7 + 2H_2 O$ . Falls die Natronlauge wieder in den Kreislauf der Fabrikation — zum Auslaugen des Röstgutes — zurückgegeben wird, schadet die Chromatzumischung nichts. Überschüssiges Natronhydrat, das sich auch bei der früher üblichen Auslaugung des Calciumchromat enthaltenen Röstgutes mit wässriger Sodalösung bildete, wirkt nicht störend, und es kann somit die durch Auslaugen der gerösteten Masse gewonnene und Natriumchromat neben Natronlauge enthaltende Flüssigkeit ohne weiteres, eventuell nach dem Konzentrieren, der Elektrolyse unterworfen und auf Bichromat verarbeitet werden.

Um völlig klar zu sein, sei der alte Prozess zur Herstellung von Bichromat mit dem von Häussermann empfohlenen elektrolytischen im Zusammenhang kurz verglichen. Zunächst sei jedoch noch bemerkt, dass Häussermann die eventuelle praktische Verwertung der Überführung von Natriumchromit in Chromat auf elektrolytischem Wege dahingestellt sein lässt und sich nur mit der des Chromats im Bichromat befasst.

Nach der von Häussermann (l. c.) besprochenen alten Methode wurde, wie schon kurz erwähnt, das Calciumchromat enthaltende Röstgut mit wässriger Sodalösung<sup>1)</sup> behandelt, wodurch sich unlöslicher kohlensaurer Kalk und lösliches Natriumchromat neben etwas freier Natronlauge bilden. Die Lösung wird nach Filtration konzentriert und mit so viel Schwefelsäure versetzt, als zum Neutralisieren der Natronlauge, sowie zur Überführung des neutralen

1) Vielfach wird  $Na_2 SO_4$ -Lösung verwandt.



Chromates in Dichromat nötig ist. Unter den richtigen Konzentrationsbedingungen scheidet sich der grösste Teil des Sulfates in wasserfreier Form ab, während das Dichromat in Lösung bleibt.

Nach dem neuen Vorschlag soll die alkalische Chromatlauge in den Anodenraum einer Zelle kommen, in deren Kathodenraum reines Wasser<sup>1)</sup> gebracht wird. Bei der Elektrolyse entsteht Bichromat und auf der Kathodenseite Natronlauge, von der übrigens ein nicht unbeträchtlicher Teil zur Anode wandert infolge der grossen Wanderungsgeschwindigkeit des  $OH$ -Ions. Nach Beendigung soll die Kathodenlauge, bezw. ein Teil, an Stelle eines Teiles der Sodaauslösung zur Ausziehung des Röstgutes Verwendung finden, es würde sich dann mit dieser Lauge das Calciumchromat zu Calciumhydrat und gelöstem Natriumchromat umsetzen, welches letzteres wiederum in den Anodenraum des Elektrolysiergefässes zu weiterer Oxydation käme.

Die völlig sulfatfreie Bichromatlösung der Anodenseite kann direkt zur Oxydation benutzt oder auf festes Bichromat verarbeitet werden.

Es ist vielleicht zweckmässig, darauf hinzuweisen, welche Rolle eigentlich der elektrische Strom bei dieser Umwandlung von Chromat in Bichromat, die im Anodenraum vor sich geht, spielt. Eine Oxydation findet, abgesehen von etwaigen Nebenprozessen, nicht statt, sondern es wird quantitativ Sauerstoff entwickelt. Dadurch wird aber der Elektrolyt sauer, und Säure bewirkt ja, wie bekannt, die Umwandlung. Der Strom zerlegt also bei diesem Anlass das Neutralsalz nur in Basis und Säure. Nebenbei sei bemerkt, dass nach den Untersuchungen von Ostwald<sup>2)</sup> der Chromsäure die Formel  $H_2Cr_2O_7$  zukommt.

Häussermann scheint sich von diesem Verfahren viel versprochen zu haben, denn er sagt:

„Nach dem Vorstehenden kann es keinem Zweifel unterliegen, dass die Einführung der Elektrolyse in die Fabrikation der Alkalibichromate einen erheblichen Fortschritt bedingt, und dass das beschriebene Verfahren, welches zum Patent angemeldet ist, in der Folge eine wichtige Rolle in der Technik zu spielen berufen sein dürfte.“

Das Patent ist niemals zur Auslage gekommen und auch von einer technischen Verwertung des Verfahrens ist nichts bekannt geworden.

---

r) In der Praxis natürlich nicht empfehlenswert; man wird zweckmässig eine nicht zu konzentrierte Lösung von Natronlauge nehmen.

2) Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 78. 1888.

Die Elektrolyse der chromsauren Alkalien an sich ist, wie auch besonders hervorgehoben wird, nicht neu, indem schon Buff<sup>1)</sup> im Jahre 1856 gelöstes neutrales Kaliumchromat zerlegte. Er wurde zu diesen Versuchen durch eine Angabe von Geuther veranlasst, der gefunden haben wollte, dass bei der Elektrolyse von wässriger, reiner Chromsäurelösung an der Kathode neben Wasserstoff metallisches Chrom abgeschieden wurde und die an der Anode entwickelte Sauerstoffmenge um ein Drittel und mehr grösser war, als man nach der durchgegangenen Elektrizitätsmenge erwarten sollte. Diesen Befund konnte Buff nicht bestätigen; die Sauerstoffentwicklung entsprach stets dem Faradayschen Gesetz, und bei der Elektrolyse der zehnpromzentigen Chromatlösung auch die Wasserstoffentwicklung.

Dagegen wurde bei der Elektrolyse einer etwa fünfprozentigen Lösung von reiner Chromsäure Reduktion beobachtet, und zwar um so mehr, je geringer die Stromdichte war.

Zusatz von Schwefelsäure verstärkte die Reduktion. Bei der Elektrolyse von saurem, chromsaurem Kalium wurden ähnliche Ergebnisse wie bei der der Chromsäure erzielt. Diese Befunde stimmen zum Teil mit den viel später von Reese (S. 72) gemachten überein.

Die Bildung von Bichromat an der Anode bei der Elektrolyse des neutralen Chromates wurde nicht konstatiert, man kann nur aus der Bemerkung: „Die Flüssigkeit in der Umgebung des positiven Poles rötete sich allmählich und nahm saure Reaktion an“ schliessen, dass es thatsächlich entstanden war<sup>2)</sup>.

Bichromsaures Kalium lässt sich nach einem Hinweis von R. Lorenz<sup>3)</sup> mit Hilfe des elektrischen Stromes auch direkt aus Ferrochrom erzeugen. Er brachte letzteres als Anode in eine Lösung von Ätzkali und benutzte als Kathode eine poröse Kupferoxydplatte. Schon bei Anwendung von 2 Volt Klemmenspannung rannen dicke, rote Schlieren von der Anode herab, und Sauerstoffentwicklung war, selbst bei beträchtlicher Erhöhung der Spannung, nicht zu bemerken.

Da das Ferrochrom zu etwa gleichen Teilen aus Eisen und Chrom bestand, so konnte man vermuten, dass, neben dem roten

1) Ann. d. Chemie u. Pharmasie **101**, 1. 1857.

2) In einem Artikel von Morges (Compt. rend. **87**, 15. 1878) findet sich die Bemerkung, dass bei der Elektrolyse von Kaliumchromat Bildung von Bichromat an der Anode stattfindet; auch wird dort erwähnt, dass Chromsäure in verdünnter Lösung durch den elektrischen Strom zum Teil zu chromsaurem Chromoxyd reduziert wird.

3) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **12**, 396. 1896.

Chromat sich auch Kaliumferrat bilden würde. Es war dies nicht der Fall. Schon die rein rote Farbe liess dies erkennen; das Eisen sammelte sich als Hydroxydschlamm am Boden des Gefässes, in der Lösung war es kaum nachweisbar.

Im wesentlichen den gleichen Gedanken, den Lorenz hatte, hat zwei Jahre später Heibling in England zum Patent angemeldet<sup>1)</sup>. Er gebraucht als Anode eine Legierung von Eisen und Chrom mit einem Mindestgehalt von 55 Prozent Chrom, als Kathode Kohle oder Eisen und als Elektrolyten Lösungen von Alkalisalzen, vorzugsweise von Alkalichlorid. Sodann umgibt er beide Elektroden mit Glocken, die die Möglichkeit des getrennten Auffangens von Wasserstoff und Chlor, sowie weiterhin die Herstellung von reiner Chlorwasserstoffsäure gewähren sollen. Die Menge des an der Anode auftretenden Chlors stellt, wie bemerkt sei, den bei der Chromatdarstellung auftretenden Stromverlust vor. Das Eisen der Anode geht in Oxyd über.

Die zur Elektrolyse nötige elektromotorische Kraft soll 1,5 Volt, und die zur Herstellung von 1 kg krystallisierten Natriumbichromates ( $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ ) erforderliche Energiemenge zwei Kilowattstunden betragen. Da zur Herstellung von 1 kg krystallisierten Natriumbichromates gegen 1100 Ampèrestunden erforderlich sind, so entspricht das einer Stromausbeute von etwa 80 Prozent.

Erwähnenswert ist noch, dass, falls die Anode weniger als 55 Prozent Chrom enthält, sowohl Eisen wie Chrom gleichzeitig oxydiert werden, ohne dass sich Chromate bilden. Enthält die Legierung Krystalle (von nahezu reinem Chrom?) in ihrem Innern, so können diese am Ende der Operation mit Graphit in ein verwertbares Handelsprodukt umgeschmolzen werden; man erhält auf diese Weise Chrom, das praktisch frei von Eisen ist.

Alles Übrige ist aus den nachstehenden Patentansprüchen zu ersehen.

1. Apparat zur elektrolytischen Erzeugung von Alkalibichromaten, bestehend aus elektrolytischen Zellen, die die Lösung eines Alkalisalzes, z. B. eines Chlorides, Nitrates, oder von Ätzalkali enthalten, und Anoden aus Chrom oder einer Chromeisenlegierung mit einem Chrommindestgehalt von 55 Prozent und beliebige Kathoden haben. Diese Zellen sind in kaskadenförmig ansteigenden Abteilungen in der Weise angeordnet, dass der Elektrolyt die Zellen nacheinander durchfließt, indem er frei nach

---

1) Engl. Patent Nr. 4624 vom 24. Februar 1898.

Massgabe der Niveaudifferenz aus der einen Zelle in die andere überläuft, im wesentlichen wie beschrieben.

2. Apparat zur elektrolytischen Erzeugung von Alkalibichromaten, bestehend aus elektrolytischen Zellen, die die Lösung eines Alkalisalzes, z. B. eines Chlorides, Nitrates oder von Ätzalkali enthalten, und Anoden aus Chrom oder einer Chromeisenlegierung mit einem Chrommindestgehalt von 55 Prozent und beliebige Kathoden haben. Die verschiedenen Elektroden sind durch getrennte Sammler in Glockengestalt überdeckt, welche dazu bestimmt sind, die an den beiden Polen entweichenden Gase, Wasserstoff und Chlor, zu sammeln und für die Erzeugung von reiner Chlorwasserstoffsäure nutzbar zu machen, im wesentlichen wie beschrieben.

3. In dem für die elektrolytische Darstellung von Alkalibichromaten beschriebenen Apparat die Anordnung einer Anzahl von Kohleanoden, entweder in jeder Zelle oder in mehreren Zellen jeder Abteilung, zu dem Zwecke, das Freiwerden des Chlors aus dem Elektrolyten zu erleichtern. —

Ausser Fitz-Gerald (Seite 86) haben bisher alle Erfinder die Herstellung, bezw. Regeneration von Chromaten in alkalischer Lösung erstrebt. Da nun aber in der Praxis gerade häufig Natriumbichromat in schwefelsaurer Lösung zur Oxydation benutzt wird, so würde sich bei Vornahme der Regeneration in alkalischer Lösung neben dem Verlust an Schwefelsäure, noch der an Natronlauge einstellen.

Diese und andere Übelstände (hohe Spannung) werden, wie es in der Patentschrift<sup>1)</sup> der Höchster Farbwerke heisst, „durch ein rationelles Verfahren vermieden, das, wie bereits durch eine grosse Anlage nachgewiesen wurde, von hoher wirtschaftlicher Bedeutung ist. Man geht von der Lösung eines Chromsalzes in der betreffenden Säure, z. B. von Chromsulfat in Schwefelsäure aus, und zwar am besten von einer Lösung mit möglichst hoher elektrischer Leitfähigkeit; man kann etwa 100 g  $Cr_2O_3$  und 350 g  $H_2SO_4$  mit Wasser zu 1 Liter auffüllen. Mit dieser Lösung füllt man nun sowohl die Anoden-, wie die Kathodenseite eines mit Diaphragma versehenen, ausgebleiten Gefässes (als Elektroden dienen Bleiplatten). Durch die Wirkung des Stromes wird auf der Anodenseite Chromsäure gebildet, während an der Kathode Wasserstoff entwickelt wird. Ausserdem tritt eine Konzentrationsverschiebung der Schwefelsäure auf beiden Seiten ein, auf der Anodenseite nimmt sie zu, auf der Kathodenseite ab. Die auf der Anodenseite

1) D. R.-P. Nr. 103860 vom 12. Juni 1898; identisch mit dem amerikanischen Patent Nr. 630612, das die Namen Le Blanc und Reisenegger trägt.

oxydierte Lauge kann ohne weiteres in die Fabrikation genommen werden, geht dabei wieder in Chromoxyd über und kommt dann auf die Kathodenseite, während die erste Kathodenlauge jetzt Anodenlauge wird. Die Kathodenlauge ist bei der zweiten Operation anfangs reicher an Schwefelsäure als die Anodenlauge, beim Durchleiten des Stromes wandert jedoch der Überschuss der ersten zur zweiten. Man erreicht also durch diese Anordnung des Kreisprozesses, indem die Lauge abwechselnd an die Kathode und Anode gebracht wird, dass nirgends eine Anhäufung von Schwefelsäure u. s. w. stattfindet, und dass thatsächlich dieselbe Lauge in unveränderter Zusammensetzung und ohne irgend einen Verlust an Substanz beliebig lange als vorzüglicher Sauerstoffüberträger dienen kann. Die Spannung beträgt bei einer Stromdichte von über 0,03 pro qcm kaum 3,5 Volt bei etwa 50<sup>0</sup>.

Der Patentanspruch lautet:

Verfahren zur Wiedergewinnung von Chromsäure aus Chromoxydsalzlösungen auf elektrolytischem Wege, darin bestehend, dass man die Lösung eines Chromoxydsalzes in der zugehörigen wässerigen Säure, z. B. von Chromsulfat in Schwefelsäure, sowohl als Anoden-, wie Kathodenflüssigkeit benutzt, aber wechselnd in der Weise, dass das aus der jeweils entstandenen Chromsäure nach der Benutzung in der Fabrikation zurückgebildete Chromoxyd nunmehr auf der Kathodenseite, die bisherige Kathodenflüssigkeit auf der Anodenseite Verwendung findet. —

Einen interessanten Artikel von Regelsberger über die Regeneration von Chromsäure aus chromoxydhaltigen Materialien brachte im Jahre 1899 die Zeitschrift für angewandte Chemie<sup>1)</sup>. Nach kurzer Besprechung der bis dahin vorliegenden Verfahren zur Erzeugung von Chromsäure ging Regelsberger zur Beschreibung der von ihm selbst angestellten Versuche der elektrolytischen Regenerierung der Chromsäure über.

Zuerst versuchte er die Oxydation fester, chromoxydhaltiger Rückstände in alkalischer Lösung auszuführen und ging von der oxydierenden Wirkung des Chlorkalkes aus, ähnlich wie dies Dercum<sup>2)</sup> für die Chromlaugen gethan hatte. Da jedoch die Resultate wenig günstig waren, und es überhaupt wirtschaftlich wünschenswert schien, die Gewinnung des Oxydationsmittels (des Chlorkalkes) und die Regenerierung der Chromsäure in einem

1) Zeitschr. f. angew. Chemie, 1123. 1899.

2) Engl. Patent Nr. 3801 vom 15. Februar 1898.

Prozess zu verbinden, so wurde eine Lösung von Chloriden als „Hilfselektrolyten“ elektrolysiert und in diese Lösung allmählich Chromhydroxyd eingetragen. Bei genügend langem Stromdurchgang fand in der That vollständige Überführung des zugesetzten Chromoxyds in Chromat statt, während z. B. bei Anwendung von Alkalisulfaten eine derartige Oxydierung nicht nachzuweisen war; sie begann erst nach Zusatz einer gewissen Menge Chlorid.

Auch bei Anwendung von Chromchlorid allein entstand nur Chlor und metallisches Chrom; hier bedurfte es aber einer grösseren Menge Chloridzusatzes, um Oxydation zu Chromsäure einzuleiten.

Hieraus wurde gefolgert, „dass die beste Stromausbeute dann erreicht werden muss, wenn in einer fast gesättigten Alkalichloridlösung stets so viel Chromoxyd erhalten (sic!) wird, als dem angewandten Strom in der Zeiteinheit äquivalent ist, wobei natürlich für eine gute Verteilung des Chromoxyds Sorge zu tragen ist“.

Das Oxydationsprodukt war übrigens Bichromat und liess sich in der Lösung ziemlich weit anreichern, ohne bedenkliche, wenn auch merkliche Herabminderung der Stromausbeute. Bei Anwendung von  $KCl$  als Hilfselektrolyten krystallisierte schliesslich Kaliumbichromat aus der heissen Lösung in reinsten Form aus, während bei Natriumbichromatlösungen zuvor der grösste Teil des Chlornatriums durch Eindampfen entfernt werden musste.

Durch nicht gerade klare, theoretische Auseinandersetzungen will dann weiter Regelsberger nachweisen, „dass bei gleicher Leistung in Bezug auf Chromatbildung der höchste Stromverbrauch (in Ampèrestunden) bei Anwendung eines Chromsalzes, ein bedeutend geringerer ( $\frac{1}{17}$  des ersteren) bei Anwendung von Chromhydroxyd und der geringste ( $\frac{3}{17}$  des ersteren) bei Anwesenheit eines der Bichromatlösung äquivalenten Menge einer Base statthat“.

In Bezug auf die Versuchsanordnung wird erwähnt, dass ein Diaphragma nicht erforderlich ist. Für grössere Versuche (für 40 Ampère und mehr) wurde ein viereckiger Metallkasten benutzt, „dessen Unterteil dachförmig gebildet und mit Flansch an einen innen mit vulkanisiertem Gummi bekleideten Oberteil angeschlossen wurde. In diesem Falle diene der Unterteil gleichzeitig als Kathode, der gegenüber eine ebenfalls dachförmig ausgebildete Anode aus Platinnetz eingehängt wird“. Zur besseren Durchmischung wurde Luft eingeblasen; für kleinere Versuche genügte die übliche Anordnung, z. B. zwei lotrechte Platinelektroden in einem Becherglas. Ein anderes passendes Anodenmaterial, wie Platin, wurde nicht gefunden;  $PbO_2$  zeigte eine zu geringe Leitfähigkeit, und

Kohle wurde zu stark angegriffen. Folgende Versuchsergebnisse seien gegeben:

1. 400 ccm gesättigter  $Na_2SO_4$ -Lösung + 100 g  $NaCl$  zu 450 ccm Lösung und allmählicher Zusatz von 140 ccm Chromalaunlösung, enthaltend 4,20 g  $Cr_2O_3$ . Angewandt 12,84 Ampèrestunden. Spannung 3,55 Volt bei  $49^0$  bis  $66^0$  und etwa 15 mm Elektrodenabstand. Stromdichte auf der Anode, die 24 qcm Oberfläche hatte, 0,178 Ampère pro qcm, auf der Kathode mit 94 qcm Oberfläche 0,0454. Es wurde eine Stromausbeute an  $K_2Cr_2O_7$  von 34,2 Prozent erhalten. Fast alles  $Cr_2O_3$  war verbraucht.

2. 200 ccm 25 prozentiger  $KCl$ -Lösung mit allmählichem Zusatz von 62,6 ccm neutraler Chromalaunlösung, enthaltend 1,9 g  $Cr_2O_3$ . Angewandt 5,6 Ampèrestunden. Anfangs entstand ein dunkelbrauner, flockiger Niederschlag, der jedoch bald bis auf einige Flöckchen verschwand;  $Cr_2O_3$  war zum Schluss nicht mehr vorhanden. Die Stromausbeute an  $K_2Cr_2O_7$  entsprach 36 Prozent.

3. 25 prozentige  $KCl$ -Lösung — allmählich Zusatz von Chromchloridlösung (aus 100 g Chromhydroxyd = 50 g  $Cr_2O_3$  mit  $HCl$  gelöst und durch mehrmaliges Eindampfen möglichst neutralisiert). 32,5 Ampèrestunden. 4 Volt bei  $60^0$ . Die Stromausbeute an  $K_2Cr_2O_7$  betrug 35 Prozent; nahezu die Hälfte war auskristallisiert.

4. 25 prozentige  $KCl$ -Lösung, allmählich 50 g gefälltes Chromhydroxyd mit 21 g Ätzkalk eingetragen. 29,5 Ampèrestunden. Anodenstromdichte 0,754 Ampère pro qcm, 4,45 Volt bei  $48^0$ . 61,9 Prozent Stromausbeute an  $K_2Cr_2O_7$ . Ein Teil war auskristallisiert.

5. Gesättigte  $NaCl$ -Lösung — eingetragen Lösung von 50 g Chromhydroxyd in 12,75 g  $NaOH$ . 36 Ampèrestunden. Anodenstromdichte 0,692 Ampère pro qcm, 5,2 Volt bei  $78^0$ . 63 Prozent Ausbeute. Bei den beiden letzten Versuchen wurde die Bildung eines dunkelbraunen, aus  $Cr_2O_3$  und  $CrO_3$  bestehenden Niederschlages besonders bemerkbar.

In Bezug auf die praktische Verwertung der Methode wird gesagt, sie wäre diskutabel, wenn nicht die Oxydation in saurer Lösung meistens einen einfacheren Weg darböte. Immerhin könnte sie für einige besondere Fälle in Betracht kommen, z. B. wenn die Chromabfälle in fester Form vorlägen oder zum Zwecke der Reinigung zuerst eine Ausfällung des Chroms aus den Laugen als Chromoxyd angezeigt wäre. Es liesse sich auch der Fall denken, dass die alkalisch-elektrolytische Oxydation vorteilhaft als Hilfsoperation auf die Glühung des Chromoxyds mit Kalk folgte.

Im ganzen kann man sagen, dass die Aussichten für die praktische Verwertung dieser alkalischen Oxydation selbst bei billiger elektrischer Energie zur Zeit sehr gering sind.

Bei Ausführung der Oxydation in saurer Lösung bediente sich Regelsberger zuerst stets der Platinanoden und hatte auch bei Anwendung eines Diaphragmas wenig Erfolg. Erst als er Bleianoden nahm, bekam er in schwefelsaurer Lösung befriedigende Resultate. Nach Elbs<sup>1)</sup> bekommt man übrigens bei Verwendung frisch ausgeglühter Platinanoden bei niedriger Stromdichte auch leicht bis 70 Prozent Stromausbeute.

Die Ausführung der Elektrolyse ging aus Gründen der Spannungersparnis am besten in warmer Lösung vor sich; auch schien Erhöhung der Temperatur auf die Ausbeute selbst nur von günstigem Einfluss zu sein. Als praktisch wird der im Patent der Höchster Farbwerke (siehe Seite 93) vorgesehene Wechsel von Kathoden- und Anodenlauge gerühmt. Ein Eisengehalt der Laugen soll vermieden werden, da derselbe zu Stromverlusten Anlass geben würde — was übrigens dann nicht der Fall sein wird, wenn bei Verwendung der oxydierten Lauge das Eisen auch oxydierende Wirkung ausübt.

Die Ausbeute betrug bei Anwendung von reiner Chromalaunlösung mit oder ohne freie Schwefelsäure als Elektrolyt bis zu 92,5 Prozent, wenn 70 Prozent der vorhandenen Menge oxydiert wurde, und 80 Prozent bei 86 Prozent Oxydationswirkung. Die angewandte Chromalaunlösung enthielt etwa 30 g  $Cr_2O_3$  im Liter.

Sobald der grösste Teil des Chroms oxydiert war, trat starke Sauerstoffentwicklung ein, was praktisch als ein Zeichen für Entfernung der Lauge oder für Vergrösserung der Cirkulationsgeschwindigkeit anzusehen sein dürfte.

Bei jeder Elektrolyse bildete sich in geringer Menge ein gelblich-weisser Schlamm der aus Bleisulfat und Bleichromat bestand, und ein bräunlicher Belag der Anoden, der jedoch die Spannung kaum beeinflusste, da er, wie es schien, leicht abstossbar war.

Bei einer Anodenstromdichte von 0,065 bis 0,070 Ampère pro qcm, einer etwas grösseren Kathodenstromdichte und einem Gesamtstrom von 42 Ampère konnte bei 75<sup>0</sup> mit 3 Volt Spannung gearbeitet werden; um diese Spannung bei 30<sup>0</sup> zu erreichen, durfte nicht über 0,03 Ampère pro qcm hinausgegangen werden. Als

1) Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 388. 1900.



Apparat diene ein Bleikasten. In demselben befanden sich die Diaphragmen mit den Kathoden aus beliebig leitendem Material. Als Anode konnte der Bleikasten oder besondere, das Diaphragma umschliessende, durchlochte Bleiplatten genommen werden.

Der Kraftverbrauch wird auf 8 bis 11 Kilowatt während 24 Stunden für 100 kg  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  berechnet. Dazu kommen noch die Kosten der einfachen Apparatur, wobei hauptsächlich die Diaphragmen, nach Regelsbergers Meinung, in Betracht fallen, was jedoch heutzutage nicht mehr der Fall ist, und schliesslich die Bedienung der Apparate, die sich zum grössten Teil einfach und maschinell gestalten lässt. „Somit ist es sehr wahrscheinlich, dass mit dem neuen Verfahren die Regenerierungskosten für 100 kg  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  nicht über 20 Mk. hinausgehen.“ Allerdings billige elektrische Energie vorausgesetzt. Diese Kosten von 20 Mk. vergleicht Regelsberger mit dem Preis für 100 kg käuflichen Bichromats, der damals 54 Mk. betrug, „ungerechnet bei letzterem noch die zur Hervorrufung der Oxydationswirkung notwendige Menge Schwefelsäure, die bisher immer verloren gegeben wurde“. Richtiger wäre der Vergleich mit den bisherigen Regenerationskosten gewesen, die übrigens insgesamt auch nicht unerheblich höher als 20 Mk sein dürften.

Regelsberger schliesst mit den Worten:

„Dem Verfahren der „Oxydation in saurer Lösung“ dürfte zweifelsohne ein grosser Erfolg beschieden sein, sobald es gelingt, die Diaphragmenfrage, die noch heute ein heikler Punkt in der Technik der elektrochemischen Industrie ist, zur Zufriedenheit zu lösen“ u. s. w.

Kurze Zeit später kam ein Patent<sup>1)</sup> von Darmstädter zu allgemeiner Kenntnis, das scheinbar auf höchst einfache und elegante Weise das Problem der Chromsäureregeneration löste. Darmstädter giebt die zu oxydierende Substanz in eine Lösung von z. B. Chromsulfat und Schwefelsäure und elektrolysiert. „Falls genügende Bewegung der Flüssigkeit vorhanden ist, muss jede Spur Chromsäure, die sich bildet, sofort zur Oxydationswirkung kommen. Eine Anreicherung derselben ist nicht möglich und damit jede zu starke Wirkung“ — die bei der gewöhnlichen Oxydationsmethode leicht zu einem Verbrennen der Substanz führen kann — „ausgeschlossen“.

---

1) D. R. - P. Nr. 109012 vom 13. Januar 1897. Identisch mit dem österreichischen Patent Nr. 5658 von v. Erggelet vom 15. April 1901.

So kann man z. B. in der angegebenen Weise leicht Chinon aus Anilin herstellen; man braucht nur letzteres direkt in dem aus Chromsulfat und Schwefelsäure bestehenden, gekühlten Bade aufzulösen und bei steter Rührung zu elektrolysieren. Und zwar soll die Überführung ohne bemerkenswerte Verluste stattfinden.

In analoger Weise soll Acetaldehyd aus Äthylalkohol sich darstellen lassen.

Als besonders vorteilhaft wird das Verfahren für die Oxydation von Anthracen oder Naphthalin gepriesen; man trägt einfach ohne weitere Vorsichtsmassregeln diese Stoffe in die schwefelsäurehaltige Chromlauge ein und elektrolysiert unter guter Bewegung. „Dabei erhält man eine vorzügliche Ausbeute an Phtalsäure, bezw. Anthrachinon.“

In gleicher Weise lassen sich die verschiedensten anderen löslichen und unlöslichen organischen Substanzen oxydieren.

Als weiterer grosser Vorzug dieses Verfahrens wird die Erzielung hoher Stromausbeute angegeben. Oxydiert man Chromsulfat in saurer Lösung, ohne gleichzeitig reduzierende Substanzen einzutragen, so lässt die Stromausbeute bald um so mehr nach, je mehr Chromsäure sich schon gebildet hat. Anders bei dem in Frage stehenden Verfahren; hier erzielt man eine fast quantitative Stromausbeute. „Denn, da in diesem Falle jede Spur von Chromsäure momentan wieder in Chromsulfat übergeht, ist stets grosser Überschuss an dem letzteren vorhanden, wodurch der elektrolytisch erzeugte Sauerstoff sehr vollständig ausgenutzt wird.“

Diaphragmen werden — nach der Patentschrift — im allgemeinen nicht nötig sein, weil die Chromsäure zumeist sofort nach ihrer Entstehung zur Oxydationswirkung kommt und kaum Spuren nach der Kathode gelangen. Nur in solchen Fällen wird ihre Anwendung nicht zu umgehen sein, wo das organische Oxydationsprodukt durch den Kathodenwasserstoff zerstört werden könnte.

Bei nicht löslichen Stoffen ist es zuweilen angebracht, um ein Ansetzen an den Elektroden zu verhindern, dass sie in einem besonderen Teil des elektrolytischen Bades untergebracht werden, der durch ein Filtertuch oder dergl. von dem Elektrodenraum selbst getrennt ist. Natürlich ist für geeignete Bewegung und gute Kommunikation Sorge zu tragen.

Man kann auch die zu oxydierende Substanz in einem besonderen Gefäss unterbringen, das mit dem elektrolytischen Bade in direkter und dauernder Verbindung steht, wobei zwischen beiden, wie oben, ein Filtertuch eingeschaltet sein kann.

In Bezug auf die näheren Arbeitsbedingungen wird nachstehendes bemerkt: „Wenn die Oxydation der organischen Körper und die Regenerierung der Chromlauge in getrennten Apparaten stattfinden, wird man im allgemeinen mit Laugen arbeiten, die an Chromoxyd möglichst konzentriert sind, etwa 10 bis 12 Prozent und mehr davon enthalten, damit das lästige Überführen der Laugen vom elektrolytischen Bade nach dem Oxydationsgefäß und zurück, sowie andere lästige Operationen möglichst selten vorgenommen zu werden brauchen. Bei dem vorliegenden Verfahren ist das aus naheliegenden Gründen nicht nötig, und es reicht vollständig aus, wenn die Lauge etwa 4 bis 5 Prozent Chromoxyd oder weniger enthält. Den Gehalt an Schwefelsäure wählt man zweckmässig ziemlich hoch — zu etwa 20 bis 25 Prozent —, um die Leitfähigkeit der Lauge möglichst zu erhöhen.“

„Die Stromstärke kann in weiten Grenzen variieren, und man erhält gleich gute Ausbeute bei Stromstärken von 0,005 bis 0,05 Ampère pro qcm und mehr.“ Die Spannung schwankt etwa zwischen 2,5 bis 4 Volt.

#### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Oxydation organischer Substanzen mittels Chromsäure, dadurch gekennzeichnet, dass diese Oxydation im elektrolytischen Bade vorgenommen wird in der Weise, dass das Reduktionsprodukt der Chromsäure durch die Wirkung des elektrischen Stromes immer aufs neue wieder in Chromsäure übergeführt wird.

2. Eine Ausführungsform des durch Anspruch 1 geschützten Oxydationsverfahrens, darin bestehend, dass die zu oxydierenden organischen Substanzen in einem besonderen, durch ein Filtertuch oder ein Sieb von dem Elektrodenraum getrennten Teil des elektrolytischen Bades untergebracht werden.

3. Eine Ausführungsart des durch die Ansprüche 1 und 2 geschützten Oxydationsverfahrens, darin bestehend, dass die zu oxydierenden Substanzen anstatt in einem abgegrenzten Raum des elektrolytischen Bades selbst in einem besonderen Gefässe untergebracht werden, dessen Inhalt mit dem Inhalt des Bades in direkter Kommunikation steht. —

Eine Kritik vorstehenden Verfahrens gab ich bereits in einem Vortrage, betitelt: Die elektrolytische Regeneration der Chromsäure und die Herstellung säurebeständiger Diaphragmen<sup>1)</sup>. Ich sagte

1) Le Blanc, Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 290. 1900.

darüber: Er (Darmstädter) geht von dem Gesichtspunkte aus, dass die gebildete Chromsäure ihren Sauerstoff sofort an die zu oxydierende Substanz abgibt, so dass die Kathode ihre reduzierende Wirkung auszuüben nicht im stande ist, und die oxydierte Substanz selbst vielfach von der Kathode wenig oder gar nicht verändert wird. Abgesehen von der letzten Annahme muss schon auf Grund der Erfahrung, dass die Wirkung der Oxydationsmittel auf organische Substanzen im allgemeinen keineswegs momentan ist, sowie auf Grund der angeführten Versuche (siehe w. u.) über die grosse Reduktionsfähigkeit der gebildeten Chromsäure, dies Verfahren zum mindesten in vielen Fällen als wenig aussichtsvoll erscheinen. Liest man allerdings die Patentschrift, so sollte man glauben, dass das Problem auf einfache Weise gelöst sei, denn es wird da z. B. von einer vorzüglichen Ausbeute an Phtalsäure, bzw. Anthrachinon gesprochen, die bei der Oxydation von Naphthalin, bzw. Anthracen erhalten wäre. Nach unseren Versuchen erscheint eine praktische Verwertung des Verfahrens gerade für diese Stoffe nicht empfehlenswert; die Entstehung von Phtalsäure haben wir nicht einmal qualitativ mit Sicherheit nachweisen können.

Die angezogenen Versuche hatte ich zur Entscheidung der Frage anstellen lassen, ob nicht ein Arbeiten ohne Diaphragma aussichtsvoll sei: Elektrolysiert man schwefelsaure Chromsulfatlösung ohne Diaphragma, so bemerkt man zwar auch eine oxydierende Wirkung des Stromes, die Ausbeute ist aber kläglich. So erhielten wir bei einem Versuch mit einer schwefelsauren Lösung, die etwa 100 g Chromoxyd im Liter enthielt, zwischen Bleielektroden, bei einer Stromdichte von 0,03 Ampère pro qcm eine Stromausbeute von noch nicht 10 Prozent bei gewöhnlicher Temperatur, und zwar enthielt die Lauge nach Beendigung des Versuchs nur etwa 6 g Chromsäure im Liter, also trotz der geringen Konzentration der gebildeten Chromsäure schon dieser grosse Verlust. Wählt man die Stromdichte auf der Kathode höher, so kann man natürlich die Ausbeute vergrössern bei gleichzeitig vermehrter Spannung; an eine praktische Verwertung des Verfahrens ist aber nicht zu denken. Auch Wechsel des Kathodenmaterials führte zu keiner Besserung.

In Bezug auf das Verfahren von Fitz-Gerald (siehe S. 86), der gleichzeitig Zink und Chromsäure gewinnen wollte, bemerkte ich: Theoretisch erscheint eine solche Verbindung zweier nutzbringender Arbeitsleistungen recht schön, und es herrscht vielfach die Ansicht, dass man bei vielen elektrolytischen Prozessen sein Augenmerk auf eine solche Verkuppelung richten müsse; bei der

Chloralkaligewinnung haben wir sie auch, doch liegt sie hier im Wesen des Vorgangs. In der Praxis lässt sich eine derartige künstliche Verbindung nicht allzu oft herstellen, denn dem etwaigen Nutzen steht immer die grosse Gefahr gegenüber, dass zur Gewinnung des einen Stoffes stets der andere mit erzeugt werden muss, auch wenn seine Herstellung völlig unrentabel ist. Bei der veränderlichen Konjunktur ist daher bei derartigen Anlagen grosse Vorsicht geboten.

Für die elektrolytische Chromregeneration im grossen ist natürlich der Vorschlag Fitz-Geralds unbrauchbar; denn wo sollte man die Mengen Zinksulfatlösung herbekommen? Nun liegt es nahe, die Zinksulfatlösung durch Schwefelsäure zu ersetzen. Thun wir dies und schicken dann Strom durch die Zelle, so bemerken wir bald, dass eine Anreicherung von Schwefelsäure auf der Anodenseite und eine Verarmung auf der Kathodenseite eintritt. Es würde also bei diesem Verfahren nötig sein, die überschüssige Schwefelsäure von Zeit zu Zeit durch Kalk aus der Chromlauge auszufällen und die verdünnte, durch hintübergewandertes Chrom verunreinigte Schwefelsäure auf der Kathodenseite durch frische konzentrierte Säure zu ersetzen.

Weiterhin ging ich in dem angezogenen Vortrag zur Besprechung des von mir verfassten, den Höchster Farbwerken gehörenden D. R.-P. Nr. 103860 (siehe S. 93) über und machte noch einige nähere Angaben: Die Stromausbeute ist hauptsächlich davon abhängig, wieviel Prozent Chromoxyd die Lösung enthält, und wie hoch diese oxydiert werden soll, sowie ferner von der Menge der in der Lauge befindlichen organischen Substanzen, die durch die oxydierende Wirkung des Stromes verbrannt werden, und schliesslich von der Beschaffenheit der Elektroden und der Temperatur. Im allgemeinen wird man mit 70 bis 90 Prozent Ausbeute im Grossbetriebe rechnen können. Über die nötige Spannung lassen sich ebenso genaue Angaben machen. Diese ändert sich mit der Leitfähigkeit der benutzten Laugen, der Stromdichte, dem Abstand der Elektroden, der Temperatur der Flüssigkeit, der verwandten Diaphragmenmasse. Hat man z. B. billige elektrische Energie zur Verfügung, so wird man auf eine möglichst geringe Spannung keinen besonderen Wert legen, sondern andere Verhältnisse in erster Linie berücksichtigen, um das wirtschaftlich beste Resultat zu erhalten. Gewöhnlich wird man die Spannung zwischen 2,7 und 4 Volt halten.

Als Anoden kommen nur Bleianoden in Betracht, die sich sofort mit einer Schicht Bleisuperoxyd bedecken. Dass die Aus-

beute an diesen nach Regelsberger (Seite 97) erheblich höher ist, als an Platinanoden ist auf die Überspannung zurückzuführen, die zur Entwicklung von Sauerstoff an einer Superoxydplatte angewendet werden muss und die die Überführung der dreiwertigen Chromionen in sechswertige gestattet, ohne dass freier Sauerstoff in beträchtlicher Menge entweicht.

Erwähnenswert ist vielleicht noch ein anderer Weg, die Oxydation der Chromlauge zu bewirken, wenn er sich auch nicht als praktisch gangbar erwies. Bleisuperoxyd oxydiert Chromoxyd zu Chromat, und eine geladene Akkumulatorelektrode, in schwefelsaure Chromlauge gestellt, entladet sich freiwillig, indem sie die Lauge oxydiert. Man kann nun die entladene Platte in Akkumulatorenschwefelsäure bringen und aufladen, indem man eine Bleiplatte als Kathode benutzt u. s. f. Dadurch, dass man die Platte abwechselnd in der Chromlauge sich entladen lässt und in Schwefelsäure wieder aufladet, wird also die Einschaltung eines Diaphragmas unnötig gemacht und die Oxydation mit geringer Spannung bewirkt. Die Platten versagen leider bald.

Zusammenfassend bemerkte ich, dass ein rationelles Verfahren zur elektrolytischen Regeneration von Chromsäure ohne Diaphragmen zur Zeit nicht vorhanden ist, wir also auf diese angewiesen sind, und ging dann weiter auf die Bemühungen ein, die mich schliesslich zur Herstellung eines guten und wohlfeilen Diaphragmas führten.

Was schliesslich die Kosten anlangt, so können nach den gemachten Angaben im Durchschnitt durch 350 Kilowattstunden etwa 100 kg  $CrO_3$  in Lösung aus Chromoxyd hergestellt werden. Im übrigen verweise ich auf die Angaben von Regelsberger S. 98, wozu vielleicht noch zu bemerken wäre, dass die Hoffnung gehegt werden darf, dass späterhin nach teilweiser Amortisation der Anlage die Kosten erheblich geringer sein werden.

Kurze Zeit nach diesem Vortrag kam Darmstädter mit einem zweiten Verfahren zur Regeneration von Chromsäure an die Öffentlichkeit<sup>1)</sup>. Er bespricht das durch D. R. P. Nr. 103860 geschützte Verfahren (Seite 93) und glaubt die dort durch den Wechsel von Kathoden- und Anodenlauge vermiedenen Störungen auch auf anderem Wege beseitigen zu können, nämlich durch Berücksichtigung der „gewöhnlichen Hydrodiffusion“.

„Dem durch die Elektrolyse bedingten Uebertritt von Schwefelsäure aus dem Kathoden- in den Anodenraum wirkt das Bestreben

---

1) D. R. P. Nr. 117949 vom 3. November 1899.

der hier sowohl durch diese Einwanderung, als auch in Folge der Oxydation des Chromsulfats sich immer mehr anreichernden Schwefelsäure, sich über beide Räume gleichmässig zu verteilen, entgegen. Ebenso ist das Chromsulfat, das aus den gleichen Gründen im Kathodenraume zu-, im Anodenraume abnimmt, bestrebt, durch Diffusion zu gleicher Konzentration in beiden Räumen zu gelangen. Regelt man nun die Stromdichte so, dass der Übertritt an Schwefelsäure, bezw. Chromsulfat in der einen Richtung wieder ausgeglichen wird durch den Übertritt in der anderen, so hat man darin ein einfaches Mittel, um die erwähnten Schwierigkeiten zu überwinden, ohne dass die Lauge in den Kathodenräumen öfter erneuert zu werden braucht.“

Da die Geschwindigkeit der Hydrodiffusion von dem Konzentrationsunterschied und von der Fläche und der Durchlässigkeit der angewendeten Diaphragmen abhängig ist, so wird man, ich berichte weiter nach der Patentschrift, zweckmässig die Stromdichte diesen Faktoren anpassen, d. h. jene wird um so grösser sein können, je grösser die Diaphragmenfläche und die Konzentrationsunterschiede in beiden Räumen an Schwefelsäure und Chromsulfat sind. Den Aenderungen der letzteren während der Elektrolyse kann man mit entsprechenden Aenderungen der Stromstärke folgen.

Wenn während der Elektrolyse Konzentrationsänderungen eintreten, so schadet das übrigens nichts, sie müssen nur nach Beendigung ausgeglichen sein.

Unter Umständen kann es praktisch sein, den Prozess so zu führen, dass nur die eine der beiden Substanzen ihre Konzentration behält, während die der andern sich ändert.

Will man mit möglichst hohen Stromdichten arbeiten, so muss man dafür sorgen, dass die Konzentrationsunterschiede sehr gross, d. h. der Gehalt an Schwefelsäure im Anodenraum sehr hoch, der Gehalt an Chromsulfat möglichst niedrig sei. Man kann dies erreichen, wenn, bei ununterbrochenem Betriebe, dafür gesorgt wird, dass die frisch eintretende Lauge mit einer mehr oder weniger grossen Menge von bereits oxydierter Lauge gemischt wird, so dass sich im Anodenraum stets eine Lauge befindet, die schon zum grossen Teil oxydiert ist, also verhältnismässig viel freie Schwefelsäure und wenig Chromsulfat enthält.

Passiert die zu oxydierende Lauge die Anodenräume verschiedener Bäder, arbeitet man also mit hintereinander geschalteten Apparaten, so wird empfohlen, in den ersten Bädern eine geringere

Stromdichte — bezogen auf die Diaphragmenfläche — zu wählen als in den letzten.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Oxydation saurer Chromsalzlösungen im elektrolytischen Bade mit Diaphragma, gekennzeichnet durch die Regulierung der Stromdichte derart, dass der Gehalt der Kathodenräume an Chromsalz oder an freier Säure oder an beiden während des Verlaufs der Elektrolyse keine wesentliche Aenderung erleidet.

2. Eine Ausführungsform des Verfahrens gemäss Anspruch 1, wonach zur Förderung des darin angegebenen Zwecks die Zufuhr von frischer und die Abfuhr von oxydierter Lauge derart geregelt wird, dass sich in den Anodenräumen stets eine Lauge befindet, die schon zum grossen Teil oxydiert ist, so dass sie verhältnismässig viel freie Schwefelsäure und verhältnismässig wenig unoxydiertes Chromsalz enthält.

3. Eine Ausführungsform des Verfahrens gemäss Anspruch 1, wonach man beim Passierenlassen der zu oxydierenden Lauge durch mehrere Bäder nacheinander zur Erreichung des gewünschten Zweckes verschieden grosse Stromdichten — bezogen auf die Diaphragmafläche — in den einzelnen Bädern anwendet.

Die Uebertragung der in vorstehendem Patent ausgesprochenen allgemeinen Idee, die durch den Strom bewirkten Konzentrationsänderungen durch Diffusion wieder rückgängig zu machen, ins Praktische, erscheint wenig aussichtsvoll, da die Diffusionsgeschwindigkeit sehr gering ist. Vor allen Dingen muss aber bemerkt werden, dass die Anwendung dieser Idee auf den vorliegenden Fall wie die Faust aufs Auge passt. Denn wenn eine merkbare Diffusion von Schwefelsäure aus dem Anoden- in den Kathodenraum und von Chromsulfat in umgekehrter Richtung stattfindet, so wird doch auch die auf der Anodenseite gebildete Chromsäure nach der Kathodenseite wandern, wo ihre Konzentration fast Null ist, und somit die Ausbeute entsprechend vermindert werden. Wird, wie speziell empfohlen, die Chromsäurekonzentration auf der Anodenseite schon von Anfang an möglichst hoch gehalten, so wird natürlich der Verlust um so grösser sein, wozu noch kommt, dass die an der Anode gebildete Chromsäuremenge gegenüber der durchgeschickten Strommenge um so kleiner wird, je mehr Chromsäure schon vorhanden ist. Insgesamt muss also das Verfahren als unbrauchbar gekennzeichnet werden.



Ein in letzter Zeit von Schneider genommenes englisches Patent<sup>1)</sup> berührt sich inhaltlich sehr nahe mit dem soeben besprochenen D. R.-P. von Darmstädter. Auch Schneider will die Diffusion zu Hilfe nehmen, um die Konzentrationsänderungen, die während der Elektrolyse von Chromlauge zu beiden Seiten des Diaphragmas aufgetreten sind, wieder rückgängig zu machen, doch giebt er wenigstens an, dass man dann im allgemeinen nur mit geringer Stromdichte arbeiten könne. So teilt er mit, dass bei Verwendung einer Lauge, die 100 g Chromsulfat und 100 g Schwefelsäure im Liter enthielt, und einer Stromdichte von 0,0025 bis 0,0050 Ampère pro qcm (je nach der Natur des Diaphragmas) vor und nach der Elektrolyse keine Konzentrationsänderung an Sulfat oder Säure im Kathodenraum eingetreten sei; als er jedoch mit 0,03 Ampère Stromdichte arbeitete, machte sie sich bemerkbar, doch könnte sie auch in einem solchen Falle, wenn das Gefäss lange genug ohne Strom stünde, rückgängig gemacht werden.

Als Mittel zur Beschleunigung der Rückdiffusion wird ganz wie im D. R.-P. Nr. 117949 empfohlen, als Anodenflüssigkeit nur solche Lauge zu verwenden, die schon zum grössten Teil oxydiert ist, und dementsprechend den Zufluss der neuen Lauge in die Anodenabteilung und den Abfluss der alten zu regeln, oder aber, als das Beste, die Kathoden- und Anodenflüssigkeit zu mischen. Letzteres könne in der Weise geschehen, dass man frische Lauge in das Elektrolysiergefäss so lange strömen lasse, bis das Flüssigkeitsniveau den Diaphragmenrand, der offenbar niedriger als der Gefässrand sein soll, überragt und nun ungehinderte Diffusion der beiden Flüssigkeiten Platz greifen kann, die eventuell noch durch Bewegung der beiden Flüssigkeiten gefördert wird.

Die praktische Ausführung würde sich etwa folgendermassen gestalten: Bei Gebrauch einer Lauge, die 100 g Chromsulfat und 50 g Schwefelsäure im Liter enthält, und einer Stromdichte von 0,02 bis 0,03 Ampère pro qcm findet man, dass, nachdem etwa die Hälfte des an der Anode befindlichen Chromsulfates oxydiert ist, die Säurekonzentration an der Anode auf etwa 100 bis 120 g pro Liter gestiegen und an der Kathode entsprechend gefallen ist. Zu diesem Zeitpunkte bringt man so viel frische Chromlauge ins Gefäss, dass die Flüssigkeit den Diaphragmenrand bedeckt, eine Mischung der Anoden- und Kathodenflüssigkeit in wenigen Stunden, oder, wenn man rührt, in noch kürzerer Zeit, stattfinden kann und die

1) Engl. Patent Nr. 19029 vom 24. Oktober 1900.

Konzentrationsunterschiede ausgeglichen werden, worauf die Elektrolyse nach Entfernung der überstehenden Lauge weitergehen kann.

Verwendet man einen Elektrolyten mit einem Gehalt von 100, 150 oder mehr Gramm Schwefelsäure im Liter, so braucht man eine solche Mischung erst nach längeren Zeiträumen vorzunehmen, da die Kathodenlauge nicht so schnell einen unbequem geringen Schwefelsäuregehalt bekommen kann.

Besonders empfohlen zur Elektrolyse werden auch hier schwefelsaure Lösungen, die die Benutzung von Bleielektroden ermöglichen.

Die Patentansprüche lauten:

1. Eine Methode zum Ausgleich der bei der Elektrolyse schwefelsaurer Chromoxydlösungen unter Verwendung von Diaphragmen auftretenden Konzentrationsänderungen, darin bestehend, dass man die Anoden- und Kathodenflüssigkeit mischt, entweder durch Verstärkung der Diffusion durch das Diaphragma im Verhältnis zu der Wirkung der elektrolytischen Wanderung oder durch freie Diffusion oder mit Hilfe künstlicher Mittel.

2. Eine Methode zum Ausgleich . . . (siehe vorher), darin bestehend, dass man die Flüssigkeiten mit Hilfe der Diffusion durch das Diaphragma mischt und diese Diffusionsgeschwindigkeit im Verhältnis zur Wanderungsgeschwindigkeit der Schwefelsäure durch Regelung der Stromdichte verstärkt, im wesentlichen wie beschrieben.

3. Eine Methode zum Ausgleich . . . darin bestehend, dass man die Flüssigkeiten mit Hilfe der Diffusion durch das Diaphragma mischt und einen kontinuierlichen oder intermittierenden Strom neuer Lauge in die Anodenabteilung einführt und die entsprechende Menge alter Lauge abfließen lässt, im wesentlichen wie beschrieben.

4. Eine Methode zum Ausgleich . . . , darin bestehend, dass man die Flüssigkeiten mit Hilfe der Diffusion durch das Diaphragma mischt und zeitweise den elektrischen Strom unterbricht.

5. Eine Methode zum Ausgleich . . . , darin bestehend, dass man die Flüssigkeiten beider Abteilungen direkt mischt.

6. Eine Methode zum Ausgleich . . . , darin bestehend, dass man die Flüssigkeiten direkt mischt, indem man frische Lauge so lange einfließen lässt, bis der Diaphragmenrand bedeckt ist, das Ganze einige Zeit sich selbst überlässt und sodann eine genügende Menge Lauge wieder ablässt, im wesentlichen wie beschrieben.

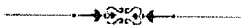
7. Eine Methode zum Ausgleich . . . , darin bestehend, dass man die Laugen unter Rühren direkt mischt, im wesentlichen wie beschrieben. —

Zur Beurteilung dieses letzten Verfahrens sei unter Verweisung auf S. 105 noch folgendes bemerkt: Findet eine Mischung von Anoden- und Kathodenflüssigkeit auf irgend eine Weise, durch gehinderte, ungehinderte oder durch Rühren beschleunigte Diffusion statt, so gelangt unter allen Umständen — in der Annahme, dass eine Verletzung des Patentes Nr. 103860 (S. 93) vermieden werden soll — eine gewisse an der Anode gebildete Chromsäuremenge an die Kathode, wo sie nach den auf S. 101 mitgeteilten Versuchen wieder reduziert wird. Es ist also auch dieses Verfahren im Vergleich zu dem des Patentes Nr. 103860 als minderwertig zu bezeichnen.

#### Nachtrag.

1. Das auf S. 59 beschriebene Chromkarbid  $C_2Cr_3$  kann nach einer Angabe Moissans (Compt. rend. 125, 841, 1897) auch erhalten werden, indem man ein Gemisch, bestehend aus gleichen Teilen Chromoxyd und Calciumkarbid (zur Anwendung kamen etwa je 200 g), 5 Minuten lang im elektrischen Ofen mit 900 Ampère und 45 Volt erhitzt. Als Reaktionsprodukt fand Moissan unter einer Decke von geschmolzenem Calciumkarbid einen metallischen Regulus, bedeckt mit krystallinischen Nadeln, die nach den angegebenen Analysen die obiger Formel entsprechende Zusammensetzung zeigten und Spuren von Calcium und Eisen enthielten.

2. Zu der Herstellung von saurem Bleichromat nach dem Verfahren von Luckow (S. 80) sei noch auf eine Mitteilung von J. Rontschewsky aufmerksam gemacht (Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 29, 1900), nach der sich die Erzeugung von Bleichromat unter Benutzung von Diaphragmen mit der elektrolytischen Zinkgewinnung in einem Prozess vereinigen lässt.



## Namenverzeichnis.

- Aschermann 37. 38. 42.  
 Boehringer & Söhne 67.  
 Bonnet 3. 9. 10. 12. 15. 16.  
 Borchers 33. 49.  
 Browne 77.  
 Buff 73. 91.  
 Bullier 57.  
 Bunsen 1. 2. 3. 21. 47. 68. 69.  
 Chaplet 60.  
 Cowper-Coles 17. 23.  
 Darmstädter 98. 101. 103. 106.  
 De Chalmot 63.  
 Demmenie 35.  
 Derenn 94.  
 Deville 48.  
 Döllner 44.  
 Dufau 74.  
 Ells 97.  
 Elektro-Metallurgical Company 17.  
     21. 53.  
 Erggellet, von, 98.  
 Férée 17. 22. 47. 68.  
 Fitz-Gerald 86. 93. 101. 102.  
 Fremy 48. 73.  
 Genther 91.  
 Glaser, F., 67.  
 Glaser, G., 24.  
 Goldschmidt, H., 26. 46. 57.  
 Goldschmidt, Th., 41. 42. 43. 55.  
 Häussermann 88. 89. 90.  
 Heibling 50. 92.  
 Héroult 56.  
 Hittorf 26. 28. 35.  
 Höchster Farbwerke 93. 97. 102.  
 Koryscheff 35.  
 Krupp 30.  
 Le Blanc 93. 100.  
 Le Chatelier 74.  
 Lorenz 91. 92.  
 Luckow. 78. 79. 108.  
 Maronneau 64.  
 Möller 17.  
 Moissan 31. 32. 33. 48. 49. 57. 59. 61.  
     62. 63. 73. 75. 108.  
 Morges 91.  
 Mourlot 65.  
 Neumann 24. 27.  
 Ostwald 27. 28. 90.  
 Parker 64.  
 Placet 3. 9. 10. 12. 14. 15. 16. 17. 23.  
     53. 56.  
 Reese 72. 91.  
 Regelsberger 94. 95. 97. 98. 103.  
 Reisenegger 93.  
 Rontschewsky 108.  
 Schneider 106.  
 Smith 87.  
 Société d'Electro-Chimie 46.  
 Société Générale des Aciers Fins 55.  
 Société Neo-Metallurgie Marbeau  
     Chaplet & Co. 51.  
 Stranco 71.  
 Street 17. 70. 72.  
 Vautin 40. 42. 43. 55.  
 Vernueil 73.  
 Vielhomme 56.  
 Villon 66.  
 Williams 60.  
 Wilson 28.  
 Zettel 63.



Verlag von **Wilhelm Knapp** in Halle a. S.

---

# Ueber sichtbares und unsichtbares Licht.

Eine Reihe von Vorlesungen

gehalten

an der Royal Institution von Gross-Britannien

von

**Silvanus P. Thompson,**

D. Sc., F. R. S., M. R. J.,

Professor der Physik und Direktor am „City and Guilds Technical College“ zu London.

Deutsche Ausgabe

von

**Professor Dr. Otto Lummer,**

Mitglied der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt zu Charlottenburg.

Mit ca. 150 in den Text gedruckten Abbildungen und 10 Tafeln. Preis 9 Mk.

---

Mehrphasige

## ELEKTRISCHE STRÖME

und

Wechselstrommotoren.

Von

**Silvanus P. Thompson,**

Direktor und Professor der Physik an der Technischen Hochschule der Stadt und Gilden von London.

Uebersetzt von **K. Strecker** und **F. Vesper.**

— Zweite Auflage. —

Mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen und 18 Tafeln.

Das Werk erscheint in ca. 10 Heften à 2 Mk.

---

Der

## ELEKTROMAGNET

von

**Silvanus P. Thompson, D. Sc.,**

Direktor und Professor der Physik an der Technischen Hochschule der Stadt und Gilden von London.

Deutsche Uebersetzung von **C. Grawinkel.**

Mit zahlreichen in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis 15 Mk.

Verlag von **Wilhelm Knapp** in Halle a. S.

---

# Michael Faradays Leben und Wirken.

Von

**Silvanus P. Thompson, D. Sc. F. R. S.,**  
Principal of and Professor of Physics in the City and Guilds of London  
Technical College, Finsbury.

Autorisierte Uebersetzung

von

**Agathe Schütte und Dr. Heinrich Danneel.**

Mit einem Porträt und 22 in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis Mk. 8,—.

---

## Faraday und die Englische Schule der Elektriker. Vortrag

in dem Urania-Theater am 9. Januar 1901 gehalten

von

**Professor Dr. Silvanus P. Thompson,**  
Mitglied der königlichen Gesellschaft in London,  
Direktor der Technischen Hochschule der Stadt und Gilden von London (Finsbury Technical College),  
Vorsitzer der physikalischen Gesellschaft in London.

Preis Mk. 1,50.

---

## Die magnetische Untersuchung des

Eisens und verwandter Metalle.

Ein Leitfaden für Hütten-Ingenieure.

Von

**Dr. Erich Schmidt.**

Mit 42 in den Text gedruckten Abbildungen.

Preis Mk. 4,—.

